

REVISTA
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



RPTQAT 16(1) 1-64 (1974)

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Subsidiada pelas seguintes empresas

PETROGAL
ELECTRICIDADE DE PORTUGAL
SAPEC
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SODA PÓVOA
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Gravuras, composição e impressão
Capa e arranjo gráfico

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

NOTA

Diversos condicionamentos obrigaram a que este número da Revista Portuguesa de Química se publique com grande atraso em relação à data da sua impressão. O mesmo se passará, ainda, em relação ao número seguinte.

Os terceiro e quarto números deste mesmo volume 16 encontram-se já totalmente compostos, devendo a sua publicação ter lugar em prazo curto.

Além dos números já mencionados, conta-se publicar nos próximos meses todos os que constituirão o volume 17, parte do qual se encontra já composto.

Os volumes 16 e 17 deverão incluir todos os artigos apresentados à reunião da CHEMPOR '75 que teve lugar em Lisboa nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian em Setembro de 1975.

NOTE

Several factors have caused this issue of the Revista Portuguesa de Química to be published much later than its printed date. This will also happen again with the next issue.

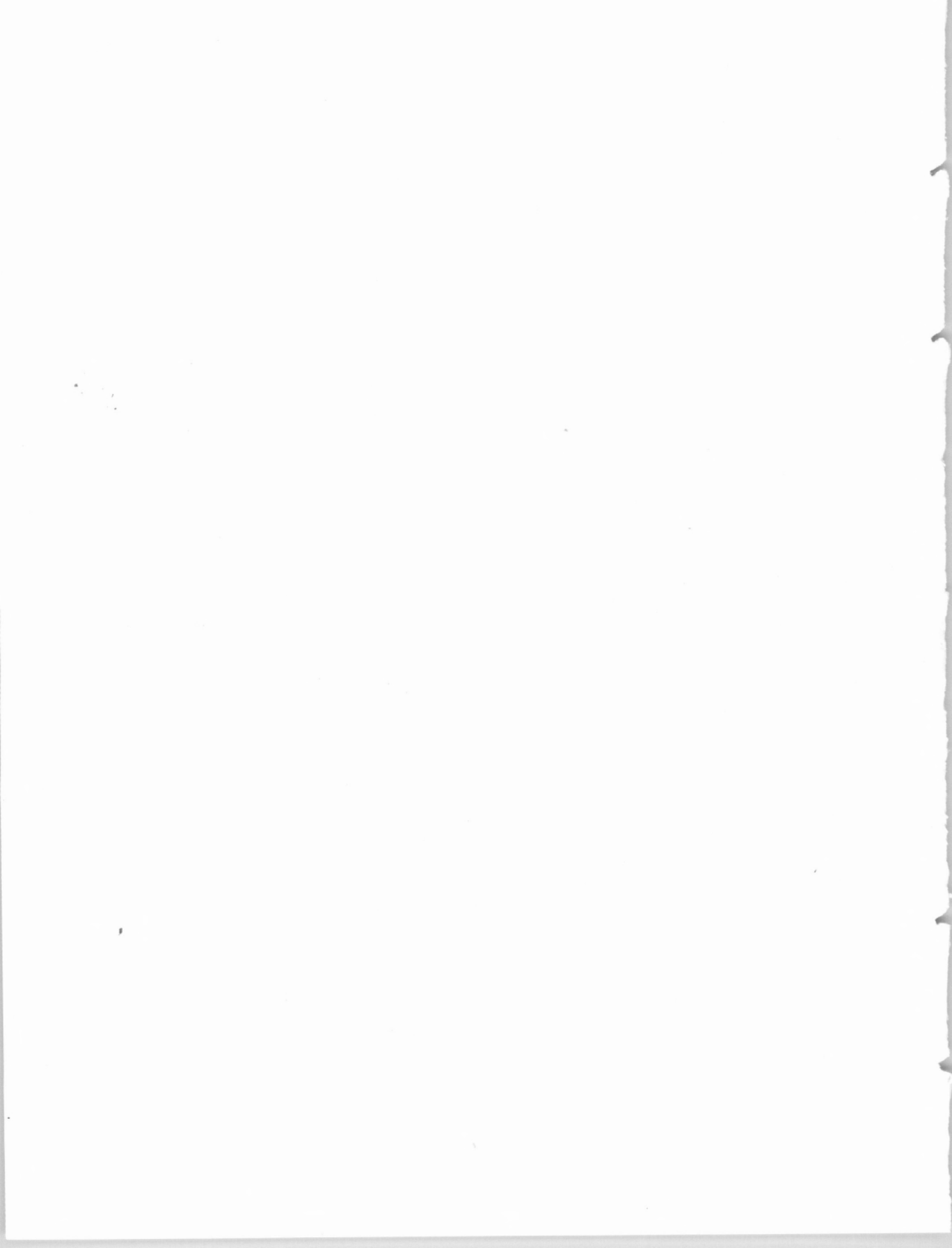
The third and fourth issues of the same volume 16 are already totally compiled and will be published shortly.

Apart from the already mentioned issues it is intended to publish during the next months all those that make up volume 17, part of which is already compiled.

Volumes 16 and 17 will include all papers presented to the meeting of CHEMPOR '75 that took place in Lisbon in Calouste Gulbenkian Foundation Center in September 1975.

índice

- | | |
|--|--|
| J. DE O. CABRAL
A. A. S. C. MACHADO | 1 ESTUDO ALGÉBRICO
DE EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS EM SOLUÇÃO.
I — PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS
DO CÁLCULO DE CONCENTRAÇÕES |
| J. SIMÕES REDINHA
MARIA LUÍSA PLANAS LEITÃO | 14 ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO IÃO PRATA
EM SOLUÇÕES ALCALINAS
POR MEIO DO ELÉCTRODO SELECTIVO
DE SULFETO DE PRATA |
| MARIA TERESA PEREIRA LEITE | 21 COMPLEXOS COM DERIVADOS DA PIRIDINA.
IV — COMPLEXOS DE COBALTO (II) E NÍQUEL (II)
COM HALOPIRIDINAS |
| VICTOR M. S. GIL
CARLOS F. G. C. GERALDES | 33 USES AND MISUSES OF HYBRID
ORBITALS |
| F. A. P. BASTO
J. A. N. F. GOMES
A. A. S. C. MACHADO | <i>Nota</i>
44 PROGRAMA FITGL
PARA DECOMPOSIÇÃO DE UM ESPECTRO COMPLEXO
NAS RESPECTIVAS BANDAS COMPONENTES |
| C. M. S. DUARTE
L. J. S. SOARES | <i>Perspectiva</i>
49 SUGESTÕES PARA UM VOCABULÁRIO
INGLÊS-PORTUGUÊS
DE TERMOS DE DESTILAÇÃO |
| | <i>Noticiário e Informações</i>
56 V SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO
DE CATÁLISE
56 UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA
E APLICADA
56 REUNIÕES DA IUPAC
57 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA
QUÍMICA
58 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE CORROSÃO
58 FEIRAS DE BASILEIA 1975
59 FEIRAS DE BASILEIA 1976
59 REUNIÕES INTERNACIONAIS |
-





ESTUDO ALGÉBRICO DE EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS EM SOLUÇÃO

I — Princípios fundamentais do cálculo de concentrações

Apresenta-se uma revisão crítica das bases dos processos de cálculo do equilíbrio químico em solução e evidenciam-se as respectivas limitações. Discute-se, em pormenor, a formulação do balanço de electrões, a sua semelhança formal com o balanço de prótons e as causas da pouca atenção que tem merecido.

I — INTRODUÇÃO

Numa solução, mesmo que contenha um só soluto, é caso raro estabelecer-se um único equilíbrio. Normalmente, estabelecem-se vários equilíbrios simultâneos, provenientes tanto de reacções entre solvente e solutos como de reacções entre os próprios solutos primitivos ou entre estes e produtos daquelas reacções. Sendo assim, as concentrações de equilíbrio não podem ser obtidas, directamente, das quantidades iniciais de que se partiu para obter a solução; para as calcular é indispensável atender a todas as interacções que se verificam no seio da solução.

O problema tem sido tratado por muitos autores [1-6], uns encarando-o do ponto de vista algébrico, outros do ponto de vista gráfico, com ou sem recurso a computação. Tanto quanto se saiba, não se encontra reunida, porém, uma sistematização concisa dos princípios em que se fundamenta esse cálculo. Esses princípios irão ser tratados e exemplificados neste artigo, dando relevo particular a soluções aquosas, por duas razões principais: são as soluções com interesse mais geral e são as soluções para que se dispõe de maior número de dados fidedignos quanto a constantes de equilíbrio.

No estudo algébrico geral de equilíbrios simultâneos em solução começa-se, sempre, por estabelecer um sistema de n equações algébricas independentes a n incógnitas — as concentrações de *todas* as partículas (moléculas ou iões) existentes na solução — e resolve-se esse sistema em ordem à concentração ou às concentrações em que se estiver interessado. No caso extremo, calcular-se-ão as n concentrações.

Surge, assim, a primeira dificuldade: ser indispensável conhecer a existência de *todas* essas partículas. Qualquer omissão introduz um erro de cálculo; mesmo no caso de uma omissão deliberada, em geral não é possível decidir, *a priori*, se o erro é, ou não, significativo para o fim em vista.

Decidida a questão de quantas e quais são estas partículas, isto é, identificadas as n incógnitas, tem de se procurar as equações algébricas. Desde que se trate de equilíbrios químicos, é natural começar pelas respectivas constantes, que se podem representar, de uma forma geral, por

$$K_j = \prod_i a_i^{v_i} \quad (1)$$

em que K_j representa a constante do equilíbrio j , a_i representa a actividade da espécie i e ν_i o seu coeficiente estequiométrico na equação química (7), com a habitual convenção de sinais: coeficientes positivos para produtos e negativos para reagentes. Pode, igualmente, escrever-se

$$\log K_j = \sum_i \nu_i \log a_i \quad (2)$$

ou, ainda,

$$pK_j = - \sum_i \nu_i \log a_i \quad (3)$$

No entanto, o número de equações algébricas fornecidas por constantes de equilíbrio independentes é inferior ao número de incógnitas. De facto, o valor de uma constante de equilíbrio é independente das quantidades, mesmo relativas, de solvente e de soluto, ou solutos, a partir dos quais se obteve a solução. Em consequência, as constantes de equilíbrio nunca podem permitir obter essas quantidades; quando muito permitirão obter certas razões entre algumas delas.

Além disso, nas constantes termodinâmicas de equilíbrio, a que se refere a expressão geral (1), não figuram concentrações, que são as grandezas que se pretendem calcular. Surge, desta forma, a segunda dificuldade: converter constantes termodinâmicas em constantes estequiométricas, conversão que não é susceptível de solução exacta. O problema será abordado logo a seguir a esta «Introdução».

Admitindo que se conseguiu efectuar essa conversão, fica-se com um sistema de m equações a n incógnitas, em que $m < n$. As restantes $n-m$ equações têm de ser obtidas por processos diferentes.

Para esse efeito convém considerar a solução como um sistema fechado, em que todas as substâncias de que se partiu, ou poderia ter partido, para obter a solução, se encontram no sistema, tal e qual ou como produtos de reacção. Esta maneira de encarar

a questão permite procurar as $n-m$ equações que faltam a partir de balanços, correspondentes à conservação de matéria num tal sistema. Este aspecto será devidamente desenvolvido mais adiante.

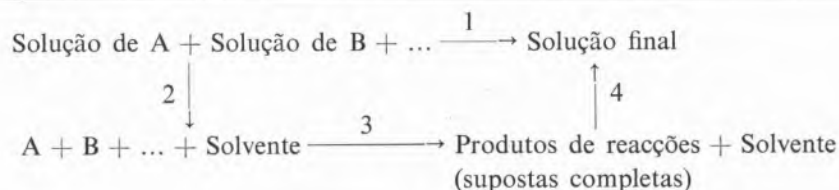
Convém, finalmente, mencionar um procedimento geral da maior conveniência, particularmente na selecção das partículas a considerar como iniciais. De facto, o cálculo tem por objectivo obter os valores das concentrações *no equilíbrio* e não quaisquer eventuais valores durante a evolução do sistema para esse estado de equilíbrio. Daqui resulta que só tem interesse o valor final de equilíbrio de qualquer função de estado do sistema que se considere, o que torna legítimo utilizar qualquer caminho hipotético entre o estado inicial (correspondente à realização prática) e o estado final. Pode-se, assim, substituir, mesmo, as partículas iniciais reais por partículas iniciais hipotéticas, fundamentando o facto de ser indiferente considerar «as substâncias de que se partiu, ou poderia ter partido, para obter a solução» final.

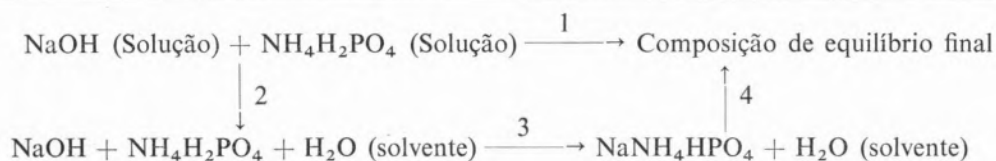
Em geral, a função de estado mais conveniente é a composição do sistema e, deste modo, o caminho mais útil é o indicado no diagrama I.

O caminho hipotético (2 + 3 + 4) para a transformação 1 tem a vantagem de não ser necessário estabelecer uma ordem preferencial para as reacções nem haver preocupações quanto a estas serem completas ou não. Qualquer ordem é válida e, quando se considera a transformação 4, atende-se ao facto de as reacções poderem não ser completas. O raciocínio para o estabelecimento do sistema de equações, quando baseado nesta última transformação, pode ser mais cómodo do que se for baseado na transformação 1.

A título de exemplo, considere-se o caso da solução obtida por mistura de iguais volumes ($V \text{ cm}^3$) de soluções equimolares (aM) de NaOH e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Supondo os volumes aditivos, poderia usar-se o diagrama II e, segundo o procedimento adoptado, nada

Diagrama I





impede que se considere a solução final como obtida a partir da mistura de a V milimoles de hidrogenofosfato de sódio e amónio com água até ao volume $2V$ cm³. As equações que permitem determinar a composição de equilíbrio desta solução surgirão, como exemplos, nas partes 4, 5, 6 e 7 deste artigo.

2 — CONVERSÃO DE CONSTANTES TERMO-DINÂMICAS EM ESTEQUIOMÉTRICAS

Por definição de factor, ou coeficiente, de actividade, y_i , da espécie i , vem

$$a_i = y_i \cdot c_i \quad (4)$$

em que c_i é a concentração molar da espécie i . Por substituição em (1), obtém-se

$$K_j = \prod_i (y_i \cdot c_i)^{\nu_i} \quad (5)$$

Este produto pode ser desdobrado em

$$K_j = \prod_i y_i^{\nu_i} \cdot \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (6)$$

Como a constante estequiométrica, expressa em concentrações molares, é, por definição,

$$K_{c_j} = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (7)$$

fica

$$K_j = K_{c_j} \cdot \prod_i y_i^{\nu_i} \quad (8)$$

expressão que se pode converter em

$$\log K_j = \log K_{c_j} + \sum_i \nu_i \log y_i \quad (9)$$

ou

$$pK_j = pK_{c_j} - \sum_i \nu_i \log y_i \quad (10)$$

Qualquer uma destas expressões — (8), (9) ou (10) — permite calcular K_{c_j} a partir de K_j , desde que se conheçam, ou possam calcular, os factores de actividade.

Não há, porém, qualquer processo rigoroso e geral para calcular factores de actividade. A utilização de equações derivadas da teoria de Debye e Huckel é discutível [8, 9], admitindo mesmo que se conhecem os valores de todos os parâmetros que nelas intervêm, e aplica-se só a iões. De facto, a expressão mais completa

$$\log y_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I \quad (11)$$

além de A e B , constantes para uma dada temperatura e uma dada constante dieléctrica do meio, da carga do ião, z_i , e da força iónica, I , envolve dois parâmetros praticamente desconhecidos: a , relacionado com as dimensões eficazes dos iões solvatados, e C , dependente do tipo de carga e do coeficiente de interacção do electrólito [8].

Além disso, o cálculo da força iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (12)$$

exige o conhecimento das concentrações de todos os iões existentes na solução e é isto, precisamente, que se quer calcular. Então, restam dois recursos:

- 1.º — Considerar desprezável a contribuição, para a força iónica, dos iões cujas concentrações se quer calcular o que só é válido se se utilizar uma concentração elevada de electrólito inerte;
- 2.º — Utilizar um valor provisório de y_i que pareça razoável, e melhorá-lo, por um método iterativo, até obter um valor constante.

Estes factos levaram certos autores [9,10] a preconizar o emprego de expressões aproximadas mais

simples. Para soluções aquosas de íões, a 25 °C, e para forças iónicas iguais ou inferiores a 0,2 M, pode, sem erro apreciável, escrever-se

$$-\log y_i = \frac{0,51 \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (12)$$

A partir desta expressão e de (10), facilmente se deduz que

$$pK_{c_j} = pK_j - 0,51 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \cdot N \quad (13)$$

em que

$$N = \sum_i v_i z_i^2 \quad (14)$$

é um número para cada equação iónica. O cálculo pode ser facilitado a partir de uma tabela de

$$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

em função de I, para $0 < I < 0,2$ [10].

Do ponto de vista teórico, esta é, possivelmente, a maior dificuldade para o cálculo algébrico de concentrações em solução; esta dificuldade parece insuperável quando se pretende abordar o problema em termos gerais.

3 — ESTABELECIMENTO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

As regras gerais para o estabelecimento do sistema das n equações a n incógnitas, necessário para resolver o problema, no caso geral, são facilmente esquematizáveis:

- 1.^a — Fazer uma lista de todas as moléculas e íões existentes na solução;
- 2.^a — Verificar quais os grupos dessas partículas que participam em equilíbrios químicos na solução;
- 3.^a — Desses equilíbrios, verificar quantos são independentes;
- 4.^a — Escrever as equações correspondentes às constantes dos equilíbrios químicos inde-

pendentes seleccionados, selecção que se fundamenta na existência dos seus valores em tabelas (constantes de acidez; constantes de produto de solubilidade; constantes de formação, ou de instabilidade, de complexos; potenciais normais de sistemas oxido-redutores, a partir dos quais se podem calcular as constantes de equilíbrio dos equilíbrios de oxidação-redução correspondentes);

- 5.^a — Completar o número necessário de equações algébricas à custa de balanços (balanço material, balanço de cargas eléctricas, balanço de prótons, balanço de electrões), seleccionados de forma a estarem tão relacionados quanto possível com o tipo predominante de equilíbrio químico e a permitirem o estudo mais geral possível do problema.

Estas questões serão, seguidamente, discutidas e exemplificadas.

4 — INDEPENDÊNCIA DE EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

A independência de equilíbrios químicos pode ser estabelecida por aplicação do seguinte critério:

«Dois ou mais equilíbrios químicos serão independentes se a constante de qualquer um deles não puder ser obtida por combinação conveniente das constantes dos outros.»

Assim, dado um conjunto de equilíbrios químicos, com as constantes

$$K_1, K_2, \dots, K_i, \dots, K_n$$

todos aqueles cujas constantes possam ser obtidas, a partir das de outros, por expressões do tipo

$$K_i = \prod_j K_j^{m_j} \quad (15)$$

em que m_j são números reais, positivos ou negativos, inteiros ou fraccionários, não são independentes dos de constantes K_j .

Este critério, além de evitar que surjam equações não independentes no sistema de equações algé-

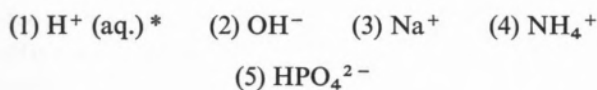
Tabela 1

Reacção(*)	H ₂ O	H ⁺ (aq)	OH ⁻	Na ⁺	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	NH ₃	Constante de equilíbrio
1	x	o	o								K _{ag}
2	x	o			x	o					K _{a1}
3	x	o				x	o				K _{a2}
4	x		o		o	x					K _{ag} /K _{a1}
5	x	o					x	o			K _{a3}
6	x		o			o	x				K _{ag} /K _{a2}
7	x		o				o	x			K _{ag} /K _{a3}
8	x	o							x	o	K _a
9	x		o						o	x	K _{ag} /K _a
10	1	o	x	x							1/K _{ag}
11	2	o	x		o	x					1/K _{a1}
12	3	o	x			o	x				1/K _{a2}
13	5	o	x				o	x			1/K _{a3}
14	8	o	x						o	x	1/K _a
15	4	o		x	x	o					K _{a1} /K _{ag}
16	6	o		x		x	o				K _{a2} /K _{ag}
17	7	o		x			x	o			K _{a3} /K _{ag}
18	9	o		x					x	o	K _a /K _{ag}
19					x	oo	x				K _{a1} /K _{a2}
20					x	o	o	x			K _{a1} /K _{a3}
21					x	o			o	x	K _{a1} /K _a
22	20				o	x	x	o			K _{a3} /K _{a1}
23						x	oo	x			K _{a2} /K _{a3}
24	21				o	x			x	o	K _a /K _{a1}
25						x	o		o	x	K _{a2} /K _a
26	19				o	xx	o				K _{a2} /K _{a1}
27	25					o	x		x	o	K _a /K _{a2}
28							x	o	o	x	K _{a3} /K _a
29	23					o	xx	o			K _{a3} /K _{a2}
30	28						o	x	x	o	K _a /K _{a3}

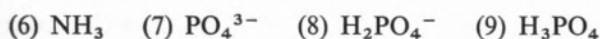
(*) As reacções são numeradas consecutivamente; um número na segunda coluna indica que a reacção já foi encontrada, com este número, mas no sentido produtos → reagentes; as constantes de equilíbrio das reacções assim associadas são inversas.

bricas, tem uma outra aplicação de maior importância: calcular os valores de constantes de equilíbrio que não surjam em tabelas.

Um exemplo esclarecerá melhor o problema. Seja o caso de uma solução aquosa pura de hidrogenofosfato de sódio e amónio. Do solvente e do soluto, mesmo isolados, resultam os seguintes iões:



Das simples protólises de (4) e (5) resultam:



Entre estas nove partículas e a própria água há as possibilidades de reacção esquematizadas na tabela 1, em que cada linha representa uma delas: os reagentes são marcados por uma cruz (x) e os produtos por um círculo (o).

As diferentes possibilidades de reacção resultam de qualquer ácido reagir com qualquer base ou partícula anfiprótica, desde que não seja a sua base conjugada, e, analogamente, qualquer base reagir

(*) Dado que o grau de solvatação do protão não é bem definido, adoptou-se a representação H⁺ (aq.) para o protão solvatado. Noutros casos, particularmente para evidenciar a protólise aquosa, pode ser conveniente escrever H₃O⁺, sem que tal represente o compromisso de se tratar do ião oxónio [11].

com qualquer ácido ou partícula anfiprótica não conjugada da base; além disso, as partículas anfipróticas podem reagir consigo próprias dando o ácido e a base conjugados.

Pode-se concluir, facilmente, que as constantes de equilíbrio dos 30 equilíbrios considerados podem ser escritas em função das cinco seguintes, do modo indicado na última coluna da tabela:

K_{ag} ; K_a (de NH_4^+); K_{a_1} , K_{a_2} e K_{a_3} (de H_3PO_4)

Só há, portanto, cinco equilíbrios independentes; embora não seja obrigatório, há toda a conveniência em escolher, para figurarem no sistema de equações, a autoprotólise da água, a protólise de NH_4^+ e as protólises sucessivas de H_3PO_4 , pois estas constantes são directamente dadas por tabelas. O critério anterior permite, portanto, seleccionar, com segurança, os equilíbrios químicos independentes.

Por outro lado, permite, também, calcular qualquer das outras constantes em função de K_{ag} , K_a (de NH_4^+) e K_{a_1} , K_{a_2} e K_{a_3} (de H_3PO_4), se se optar por substituir qualquer uma destas por ela; substituições deste tipo são, por vezes, convenientes para facilitar a resolução dos sistemas.

5 — BALANÇO MATERIAL (B.M.)

O balanço material exprime a conservação da matéria no decurso de reacções químicas em que não intervenham espécies radioactivas. Este balanço, designado, abreviadamente, por B.M., pode ser expresso no número de moles (ou de milimoles) de átomos de cada um dos elementos que intervêm na reacção; sendo assim, o balanço traduz o facto seguinte:

«O número de moles de átomos de cada elemento que intervêm numa reacção conserva-se inalterado.»

No caso de reacções em solução, não tem, em geral, interesse considerar os átomos comuns ao solvente se as suas moléculas estiverem envolvidas nas reacções químicas, como, por exemplo, em reacções de ácido-base em solventes que não sejam

apróticos. De facto, a própria noção de solvente implica que é uma espécie química predominante e, assim, o número de moles dos átomos que lhe correspondem é de tal forma superior ao número de moles dos átomos dos mesmos elementos existentes em solutos que este número deixaria de ser significativo, muito embora possa ser o mais importante para o estudo a efectuar. Desta forma, em solução aquosa, por exemplo, não são de considerar os B.M. de oxigénio e de hidrogénio (veja-se, no entanto, o número 7).

Este balanço fornece, para o sistema de equações, tantas equações do 1.º grau quantos os elementos que intervêm nas reacções. Embora um desses B.M. possa ser substituído pelo balanço de cargas (ver o número 6), tal substituição não é, em geral, conveniente, pelo menos em sistemas complexos, pois complica o tratamento matemático do equilíbrio químico [12].

No caso de equilíbrios homogéneos, os balanços materiais podem ser expressos em função de concentrações molares, ao passo que, em equilíbrios heterogéneos, os balanços materiais têm de ser expressos em função de números de moles, ou de qualquer dos múltiplos ou submúltiplos da mole, desde que haja uniformidade de unidades.

Sucedem, muitas vezes, que há grupos de átomos que não são afectados pelas reacções em causa. Então, é conveniente exprimir o balanço material de um dado elemento à custa desses grupos de átomos. Assim, no exemplo citado atrás, cada átomo de fósforo mantém-se sempre ligado a quatro átomos de oxigénio e, em conformidade, pode-se escrever:

$$\text{B.M. do P} \quad |H_3PO_4| + |H_2PO_4^-| + \\ + |HPO_4^{2-}| + |PO_4^{3-}| = |P|_{\text{total}}$$

Convém não esquecer que, se um dado elemento figurar n vezes num grupo de átomos, a concentração desse grupo deve ser multiplicada por n , como adiante se exemplificará — expressão 16.

Nem sempre os balanços materiais precisam de ser particularizados e, assim, podem adquirir um certo carácter de generalidade. Seja, por exemplo, o caso dos complexos do tipo $[M_pL_q]$ formados entre um catião metálico M e um ligando monodentado L , que é uma base de Brønsted monoprótica. Seja C o número total de moles de L de que se partiu para

cada dm^3 de solução. Então, o balanço material de L será exprimível por:

$$|L| + |HL^+| + \sum q |M_p L_q| = C \quad (16)$$

em que, para o somatório, já se atendeu ao número de ligandos por complexo, o que exemplifica a precaução acima citada.

6 — BALANÇO DE CARGAS (B.C.)

O balanço de cargas exprime o princípio, ou regra, da electroneutralidade das soluções:

«Quaisquer que sejam as reacções químicas que se dêem numa solução, esta é e permanece electricamente neutra.»

Significa este princípio que a totalidade de cargas negativas (dos aniões) iguala a totalidade de cargas positivas (dos catiões), em qualquer instante desde o início até ao fim das diferentes reacções que se dão na solução.

As cargas totais podem ser expressas em moles de cargas elementares, isto é, faradays de cargas negativas e de cargas positivas. Logo, x moles de um ião com carga n correspondem a tantos faradays como nx moles de um ião de carga unitária.

A expressão matemática de balanço de cargas, abreviado para B.C., de uma solução, é extremamente simples

$$\sum_i n_i |M^{n_i+}| = \sum_j m_j |X^{m_j-}| \quad (17)$$

e fornece uma equação do 1.º grau para o sistema de equações algébricas.

No caso, por exemplo, da solução aquosa de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, virá

$$|H^+(aq.)| + |Na^+| + |NH_4^+| = |H_2PO_4^-| + 2 \cdot |HPO_4^{2-}| + 3 \cdot |PO_4^{3-}| + |OH^-|$$

Este balanço tem um campo de aplicação pouco geral, pois envolve todos os iões existentes em solução e exige o conhecimento das cargas respectivas, o que pode ter pequena relevância para o estudo algébrico de muitos casos de equilíbrios simultâneos em solução. Como exemplo, pode citar-se o caso

importante de equilíbrios de ácido-base, que são independentes de eventuais cargas das diferentes espécies que neles participam. Além disso, nos numerosos casos em que se fixa a força iónica do meio a um valor relativamente elevado por adição de um electrólito inerte, as concentrações dos outros iões são muito inferiores às dos provenientes deste e, em consequência, a utilização da equação que traduz o B.C. introduz, inevitavelmente, erros apreciáveis.

7 — BALANÇO DE PROTÕES (B.P.)

O chamado balanço de protões é uma consequência directa do conceito de reacções de ácido-base segundo Brönsted e Lowry, isto é, reacções que consistem na troca de protões entre os reagentes, e só tem razão de ser em reacções deste tipo.

Qualquer que seja a natureza do solvente, se a reacção for efectuada em solução, partículas com caracteres antagónicos reagirão entre si, por cedência e simultânea captação de protões, não havendo protões livres. Se o solvente for aprótico, pode-se fazer um vulgar B.M. de hidrogénio já que não surgem complicações adicionais devidas à intervenção do solvente. Se o solvente não for aprótico, isto é, se tiver carácter ácido, básico ou anfiprótico, intervém nas reacções de ácido-base mas este facto não altera o princípio da inexistência de protões livres no equilíbrio. Neste caso, o B.M. de hidrogénio só pode ser feito numa base relativa (isto é, apenas com respeito à quantidade de protões que reagiu, não à quantidade total), chamando-se-lhe balanço de protões (abreviadamente B.P.). O balanço de protões baseia-se, portanto, no facto de os protões cedidos pelos ácidos serem todos captados pelas bases. A expressão matemática deste princípio consiste numa equação algébrica do 1.º grau, única para cada solução. Para o estabelecimento desta equação procede-se a uma contagem, em número de moles, dos protões trocados, igualando o número total dos cedidos pelos ácidos ao número total dos captados pelas bases. Se se tratar de equilíbrios homogéneos, como é vulgar em reacções de ácido-base, o número de moles pode ser substituído por concentrações molares.

A aplicação deste balanço exige, pois, uma prévia «contagem» do número de protões cedidos por

ácidos e captados por bases. Como ponto de partida para essa contagem, escolhe-se um conjunto de partículas de modo que exista uma partícula por cada par conjugado ou série de pares que digam respeito às sucessivas protólises de um ácido (ou base) polipróticos; o conjunto não deve, portanto, incluir partículas neutras nem conjugadas. Têm sido recomendados dois critérios para selecção de partículas iniciais [13]:

- 1.º — A espécie escolhida para referência deve ser, para cada par conjugado, a que tiver máxima concentração no equilíbrio;
- 2.º — As espécies escolhidas são aquelas a partir das quais se preparou, ou se pode considerar preparada, a solução.

O primeiro critério é, sem dúvida, quimicamente mais relevante mas exige que se consiga estimar, *a priori*, qual das espécies é a mais abundante no equilíbrio; o segundo critério, embora quimicamente tenha menos significado, é mais simples de aplicar pois não necessita de qualquer decisão prévia quanto a abundância relativa. Note-se que as razões apresentadas por KOLTHOFF e colaboradores [13] a favor do primeiro critério só se aplicam no caso de se resolver o problema por métodos algébricos aproximados (ou métodos gráficos deles derivados), a partir do próprio B.P.; se se partir da eliminante na sua forma canónica, quer se faça a sua resolução numérica quer se faça uma resolução algébrica mediante simplificações sistematizadas [14], é irrelevante o critério seguido, pois a eliminante final será sempre a mesma.

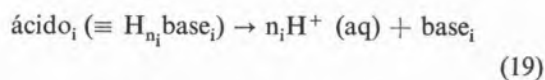
Qualquer que seja o critério adoptado, para se satisfazer à condição de inexistência de protões livres basta atender a que

«A soma das concentrações dos ácidos resultantes é igual à soma das concentrações das bases resultantes, concentrações essas que devem ser multiplicadas pelo número de protões de que diferem das partículas adoptadas para início de contagem do número de protões.»

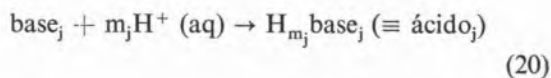
O B.P. pode ser expresso, matematicamente, por*

$$|H^+(aq)| - a + \sum_j m_j |ácido_j| = |OH^-(aq)| - b + \sum_i n_i |base_i| \quad (18)$$

em que: a e b representam, respectivamente, as concentrações iniciais de ácidos muito fortes e de bases muito fortes; $|base_i|$ representa as concentrações de equilíbrio de bases resultantes, correspondentes ao esquema



e $|ácido_j|$ as concentrações de equilíbrio de ácidos resultantes, de acordo com o esquema



É necessário ter a máxima cautela quando há, entre as partículas iniciais, várias partículas que possam resultar de uma única por perda ou captação de protões. Nesta hipótese, convém proceder da seguinte forma:

- 1.º — Escolher uma só dessas partículas para contagem do número de protões;
- 2.º — Como, a não ser com átomos marcados, não é possível distinguir, na solução, as resultantes das já existentes, só se pode conhecer a concentração total; porém, como só interessam as concentrações das resultantes das reacções protolíticas, deve-se subtrair, a cada uma das concentrações totais, a concentração das partículas existentes inicialmente, pois:

$$|X| = |X|_{\text{resultante}} + |X|_{\text{inicialmente existente}}$$

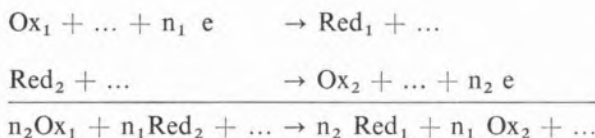
$$|X|_{\text{resultante}} = |X| - |X|_{\text{inicialmente existente}}$$

Um raciocínio deste tipo é que justifica, aliás, o aparecimento, na equação (18), das parcelas subtractivas $-a$ e $-b$ associadas, respectivamente, a $|H^+(aq)|$ e $|OH^-(aq)|$.

Para efeito de balanço de protões, não é necessário escrever equações químicas, basta usar uma representação esquemática, como a seguir se exemplificará. Além disso, é preciso não esquecer que, em solução aquosa, há sempre $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ resultantes da autoprotólise da água, por ser um solvente anfiprótico.

(*) Note-se a omissão, na equação 33 da ref. [13], da parcela $|OH^-(aq)|$; tal como é apresentada, a referida equação aplicar-se-á apenas a soluções suficientemente ácidas.

mesmo no caso de se dar uma única reacção de oxidação-redução. Seja, por exemplo, a reacção representável por



O número de electrões cedidos pelo redutor Red_2 (em mol/dm³) $n_2 \cdot |\text{Ox}_2|$, será igual ao número de electrões captados pelo oxidante Ox_1 , $n_1 \cdot |\text{Red}_1|$, pelo que o B.E. é traduzido por

$$n_2 \cdot |\text{Ox}_2| = n_1 \cdot |\text{Ox}_1|$$

Esta relação pode ser obtida imediatamente a partir da estequiometria da reacção, justamente porque se usou o mesmo balanço para acertar a equação. Constitui, porém, uma relação independente da constante de equilíbrio que, conjuntamente com a expressão desta e com os B.M. para o oxidante e o redutor

B.M. do oxidante

$$|\text{Ox}_1| + |\text{Red}_1| = |\text{Ox}_1|_{\text{analítico}}$$

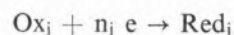
B.M. do redutor

$$|\text{Red}_2| + |\text{Ox}_2| = |\text{Red}_2|_{\text{analítico}}$$

permite determinar as concentrações das espécies óxido-redutoras no equilíbrio, neste caso particular. No caso geral de ocorrerem várias oxidações e/ou reduções simultaneamente e supondo que o solvente tem comportamento inerte, a contagem dos electrões transferidos dos redutores para os oxidantes não oferece dificuldade. Tal como no caso do B.P., para se fazer essa contagem tem de se começar por fixar um conjunto de referência, constituído por uma partícula de cada par óxido-redutor ou da série de espécies óxido-redutoras de cada elemento. Sucede, frequentemente, que uma destas espécies é sólida e convém, neste caso, adoptá-la para referência. Fixado o conjunto de referência de contagem, para se formular o B.E. basta atender a que:

«A soma das concentrações dos redutores resultantes é igual à soma das concentrações dos oxidantes resultantes, concentrações essas que devem ser multiplicadas pelo número de electrões de que diferem das partículas adoptadas para referência da contagem.»

Supondo que quer as oxidações quer as reduções seguem o esquema

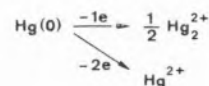


o B.E. pode ser expresso, matematicamente, por

$$\sum_i n_i |\text{Red}_i| = \sum_j n_j |\text{Ox}_j|$$

em que Red_i e Ox_j representam respectivamente os redutores e os oxidantes resultantes.

Considere-se, como um primeiro exemplo, uma solução $C_1 M$ em $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ que é colocada em presença de mercúrio líquido (C_2 moles do elemento por dm³ de solução). Existirão em solução Hg^{2+} e Hg_2^{2+} , este último proveniente da redução de Hg^{2+} por mercúrio líquido. O B.E. pode ser formulado usando mercúrio(0) (líquido) como referência:

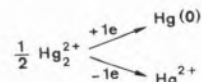


O B.E. toma a forma

$$2 \cdot (|\text{Hg}^{2+}| - C_1) + 2 \cdot |\text{Hg}_2^{2+}| = 0$$

em que a primeira parcela se refere ao número de electrões libertados por formação de Hg^{2+} e contém a parcela C_1 referente à concentração inicial de Hg^{2+} ($|\text{Hg}^{2+}| - C_1$ é obviamente negativa) e a segunda parcela se refere ao número de electrões libertados por formação de Hg_2^{2+} .

Se se formular o B.E. usando como referência Hg_2^{2+}



virá

$$|\text{Hg}^{2+}| - C_1 = |\text{Hg}(0)|^* - C_2$$

em que $|\text{Hg}(0)|^*$ não é uma concentração mas significa o número de moles de mercúrio metálico em equilíbrio com a solução, por dm³ desta, após se ter atingido o equilíbrio.

Se se usar como referência Hg^{2+} , o B.E. toma a forma

$$2 \cdot (|\text{Hg}(0)|^* - C_2) + 2 \cdot |\text{Hg}_2^{2+}| = 0$$

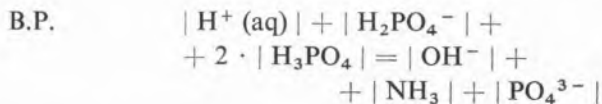
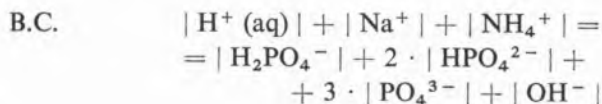
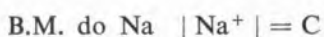
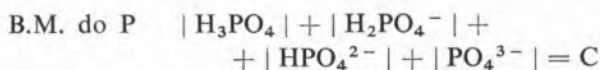
indica que não têm existência significativa em solução, nas condições do meio. Em consequência destas simplificações químicas é frequente ter de se considerar apenas um equilíbrio de oxidação-redução, caso em que o B.E. se reduz a uma simples relação estequiométrica, como se viu.

9 — CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os princípios atrás enunciados, com as dificuldades já apontadas na «Introdução» e na «Conversão de constantes termodinâmicas em estequiométricas», permitem estabelecer o sistema de n equações a n incógnitas que possibilita o cálculo das concentrações das espécies existentes em solução.

Convém salientar que se devem sempre incluir no sistema as constantes de todos os equilíbrios químicos independentes, escolhidos convenientemente, quando há hipótese de escolha, e verificar que não se suprimiu qualquer destes equilíbrios. Para completar o número de equações há que optar entre balanços. Em princípio, devem-se usar todos os B.M. que puderem ser feitos. Nos sistemas em que ocorrem reacções de ácido-base, deve incluir-se o B.P., o qual pode ser eventualmente substituído pelo B.C. se este for mais simples de formular o que, em geral, não é o caso, conforme já se apontou. Nos sistemas em que ocorrem reacções de oxidação-redução deve incluir-se o B.E., que poderá ser acompanhado do B.P. se ocorrerem reacções protolíticas e se a sua formulação não for proibitivamente complexa. Os B.M., o B.P. e o B.C. não são independentes entre si [16]. Dado o número quase ilimitado de casos possíveis, não se pode demonstrar esta afirmação com generalidade mas é sempre possível demonstrá-la para cada caso concreto que se queira.

Seja, novamente, o exemplo da solução aquosa C M de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Os diferentes balanços são:



e basta substituir, no B.C., os valores de $| \text{HPO}_4^{2-} |$, $| \text{NH}_4^+ |$, e $| \text{Na}^+ |$, tirados dos respectivos balanços materiais, para se obter o B.P.

Estabelecido o sistema de equações, pode pensar-se que o problema deixa de ser químico para passar a ser matemático.

Como as equações não são todas do 1.º grau, matematicamente o sistema pode admitir mais do que uma solução mas só uma delas tem significado, pois a solução do problema do equilíbrio químico é única [17]. Além disso, esta solução matemática pode, em geral, ser obtida com tantos algarismos quantos se quiser, por aproximação de cálculo. No entanto, também não tem sentido levar esta aproximação longe de mais, pois começariam a surgir algarismos não significativos. O resultado obtido por cálculo não pode ter mais algarismos significativos do que os que provêm das constantes de equilíbrio ou das concentrações iniciais, conforme os que forem em menor número. Por outro lado, o sistema é frequentemente demasiado complexo para ser resolvido analiticamente ou mesmo numericamente por um processo simples.

Todas estas razões levam a preferir uma «*resolução química*» a uma «*resolução numérica*», qualquer que seja o método matemático utilizado, entendendo-se por resolução química a que consiste em efectuar simplificações legítimas no sistema de equações (ou na sua eliminante, quando se quer obter o valor da concentração de uma determinada partícula), antes de realizar o cálculo, que virá facilitado.

Esta questão não é, porém, susceptível de tratamento geral. Num segundo artigo a publicar nesta série, aplicar-se-á este processo ao cálculo do pH de soluções aquosas [14].

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Instituto de Alta Cultura os subsídios concedidos através do Projecto de Investigação PQ/3, no âmbito do qual se insere esta publicação.

APÊNDICE

SÍMBOLOS

a, b	— concentração de ácidos e bases, respectivamente
a_i	— actividade da espécie i
c_i	— concentração da espécie i
c	— concentração
H^+ (aq), H_3O^+	— protão solvatado
I	— força iónica do meio
K_a , K_b	— constantes estequiométricas de acidez e basicidade, respectivamente
K_j	— constante termodinâmica do equilíbrio j
K_c	— constante estequiométrica do equilíbrio j
K_{ag}	— constante de autoprotólise da água
M	— mol/dm ³
pX	— $-\log x$
y_i	— factor de actividade da espécie i
z_i	— carga da espécie i
Y	— concentração molar de Y, M
Y *	— número de moles de Y precipitado, por dm ³ de solução

ABREVIATURAS

B.C.	— balanço de cargas
B.E.	— balanço de electrões
B.M.	— balanço material
B.P.	— balanço de protões

BIBLIOGRAFIA

- [1] WALTON, W. F., «Principles and Methods of Chemical Analysis», Prentice-Hall, New York, 1952.
- [2] BUTLER, J. N., «Ionic Equilibrium (A Mathematical Approach)», Adison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.
- [3] ROBBINS JR., O., «Ionic Reactions and Equilibria», MacMillan, New York, 1967.

- [4] DYRSSEN, D., JAGNER, D. e WENGELIN, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almquist Wiksell, Stockholm, 1968.
- [5] BRUCKENSTEIN, S. e KOLTHOFF, I. M., «Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 421.
- [6] SILLEN, L. G., «Graphic Presentation of Equilibria Data», em «Treatise on Analytical Chemistry», ed. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. e Sandell, E. B., Parte 1, Vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 277.
- [7] MCGLASHAN, M. L., «Physicochemical Quantities and Units», The Royal Institute of Chemistry, London, 1971, p. 67.
- [8] ROSSOTTI, F. e ROSSOTTI, H. S., «Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York, 1961, p. 30-35.
- [9] BECK, M. T., «Chemistry of Complex Equilibria», Van Nostrand-Reinhold, London, 1970, p. 27.
- [10] FREISER, H. e FERNANDO, Q., «Ionic Equilibria in Analytical Chemistry», Wiley & Sons, New York, 1963, p. 28-32.
- [11] I.U.P.A.C., «Nomenclature of Inorganic Chemistry (1970)», Butterworths, London, 1971, p. 20.
- [12] DYRSSEN, D., JAGNER, D. e WENGELIN, F., «Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures», Almquist Wiksell, Stockholm, 1968, p. 242.
- [13] KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E. B., MEEHAN, E. J. e BRUCKENSTEIN, S., «Quantitative Chemical Analysis», MacMillan (Collier-MacMillan), London, 1969, p. 63-67.
- [14] CABRAL, J. O. e MACHADO, A.A.S.C., *Rev. Port. Quím.*, resultados a publicar (Parte II).
- [15] PACER, R. A., *J. Chem. Ed.*, **50**, 178 (1973).
- [16] DYRSSEN, D. e JAGNER, D., *Anal. Chim. Acta*, **42**, 338 (1968).
- [17] SHEAR, D. B., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4144 (1968).

ABSTRACT

The basic principles used in calculations involving ionic equilibria in solution have been reviewed. The electron balance, its similarity to the proton balance and the reasons for its scanty use have been discussed.



ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO IÃO PRATA EM SOLUÇÕES ALCALINAS POR MEIO DO ELÉCTRODO SELECTIVO DE SULFETO DE PRATA

Determina-se a estrutura dos complexos de Ag com o OH⁻ e as respectivas constantes de equilíbrio. Adicionaram-se quantidades sucessivas de solução padrão de nitrato de prata a um electrólito inerte, cujo pH e força iónica foram previamente ajustados. Registaram-se os valores da força electromotriz da pilha após cada adição de solução de prata e determinou-se a concentração do ião prata a partir duma curva de calibração. As concentrações dos diversos complexos foram deduzidas da diferença entre a concentração total de prata e a do ião prata. Os resultados experimentais mostram que o único complexo existente em solução é AgOH.

1 — INTRODUÇÃO

Têm sido mencionados na literatura vários tipos de complexos formados entre os iões prata e hidróxido em soluções aquosas. Enquanto nalguns trabalhos se admite que o complexo mais importante é o AgOH [1, 2], noutros os resultados são explicados pela existência deste espécie conjuntamente com Ag(OH)₂⁻ [3 a 5] ou, simplesmente, por esta última [6]. Embora menos frequentemente, tem ainda sido referida a presença de complexos com números de coordenação 3 e 4. Além dos complexos mononucleares, alguns autores admitem a existência de complexos polinucleares tais como Ag₂OH⁺, Ag₂(OH)₂ e Ag₃(OH)₄⁻ [7, 8].

A diversidade das espécies consideradas pelos diferentes autores leva naturalmente a que sejam bastante diferentes os valores atribuídos às constantes dos vários equilíbrios entre os iões prata e hidróxido.

Muitos estudos sobre este assunto têm sido realizados através de medidas potenciométricas usando eléctrodos de vidro ou eléctrodos metálicos de prata.

Pareceu-nos que um estudo potenciométrico com o eléctrodo selectivo de sulfeto de prata poderia dar valiosa contribuição para o conhecimento das espécies existentes em solução e possibilitar o cálculo dos valores das respectivas constantes de equilíbrio. Com efeito, nas medidas potenciométricas do ião prata em soluções diluídas, têm sido atribuídas a este eléctrodo reais vantagens sobre o eléctrodo metálico, principalmente por este último apresentar valores apreciáveis de sobrevoltagem de cristalização, o que origina imprecisões nas medidas da ordem de grandeza de alguns milivolts [9 a 11].

Além disso, o eléctrodo de vidro em meio alcalino é menos sensível do que os eléctrodos de medida directa da actividade do ião prata. Efectivamente, mesmo admitindo ser possível medir variações de pH com uma precisão de 0,001 unidades, as quantidades de prata envolvidas na formação do complexo AgOH são da ordem de grandeza de 2×10^{-6} M em soluções de pH = 11 e de 2×10^{-5} M em soluções de pH = 12, valores muito elevados comparados com os que se conseguem apreciar, por exemplo, com o eléctrodo de Ag₂S.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes usados eram de qualidade Analar e a água utilizada na preparação das soluções foi bidestilada em quartzo. O hidróxido de sódio usado no ajustamento do pH foi previamente libertado de carbonato e as soluções conservadas fora da acção do anidrido carbónico do ar.

As medidas da actividade do ião prata foram feitas com a seguinte célula

Ag, Ag ₂ S	solução de Ag ⁺ electrólito inerte	KNO ₃ (1M)	KCl (sat)	AgCl, Ag
--------------------------	--	--------------------------	--------------	-------------

o eléctrodo selectivo de Ag₂S era o modelo 94-16 da firma Orion e o eléctrodo de referência era o de prata/cloreto de prata de dupla junção, modelo 90-02-00 da mesma firma.

A força electromotriz da célula foi medida com um electrómetro digital Orion, modelo 801. A célula era constituída por um copo de teflon introduzido num vaso de vidro de parede dupla, através da qual era feita a circulação de água dum termóstato. A temperatura era, assim, mantida a $25 \pm 0,05$ °C. A agitação da solução no interior da célula era feita magneticamente, sendo a barra metálica revestida por teflon. A solução era mantida sob uma atmosfera de azoto.

As curvas da força electromotriz (E) em função da concentração da prata obtiveram-se adicionando, com uma seringa micrométrica de precisão, quantidades sucessivas da solução de prata a 50 cm³ de electrólito inerte, cuja concentração fora calculada de modo a obter a força iónica desejada, e o pH ajustado a 7.

Nas medidas da actividade do Ag⁺ em meio alcalino seguiu-se uma técnica semelhante à usada nas medidas em meio neutro, isto é, adicionaram-se quantidades sucessivas de prata a soluções cujo pH e força iónica foram fixados com hidróxido e nitrato de sódio. Em algumas experiências os sais de sódio foram substituídos por sais de céσιο e de potássio.

Antes e depois de cada série de medidas os eléctrodos eram verificados com uma solução de força iónica igual a 0,1, de pH igual a 7 e de concentração do ião prata igual a 10^{-4} M, tendo-se verificado sempre uma boa reprodutibilidade na leitura.

Ao fim de cada experiência deixava-se o copo de teflon durante algumas horas com uma solução de ácido nítrico aproximadamente 6N.

3 — RESULTADOS

Os gráficos da fig. 1 representam os valores de E em função da concentração da prata em soluções de nitrato de sódio de várias forças iónicas. Como o

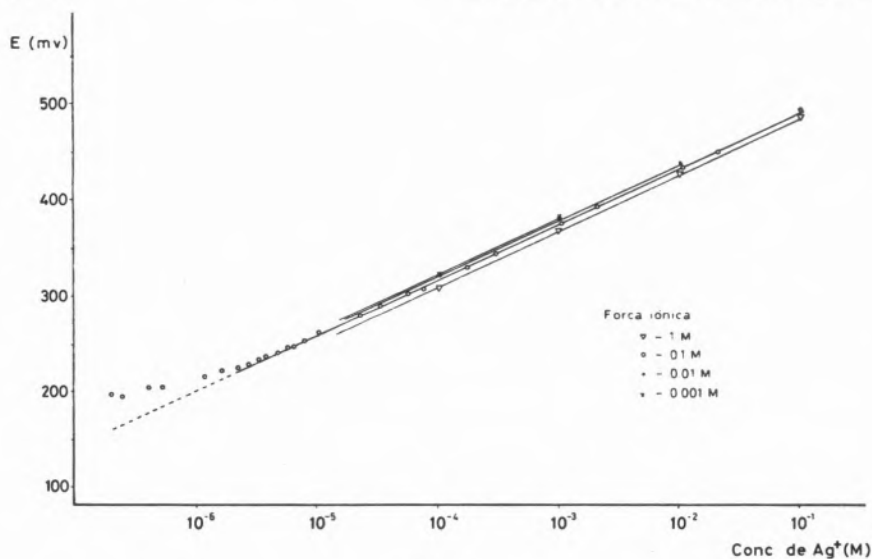


Fig. 1

Força electromotriz em função da concentração de Ag⁺ para vários valores de força iónica; electrólito inerte-nitrato de sódio, pH = 7. Abcissas em escala logarítmica

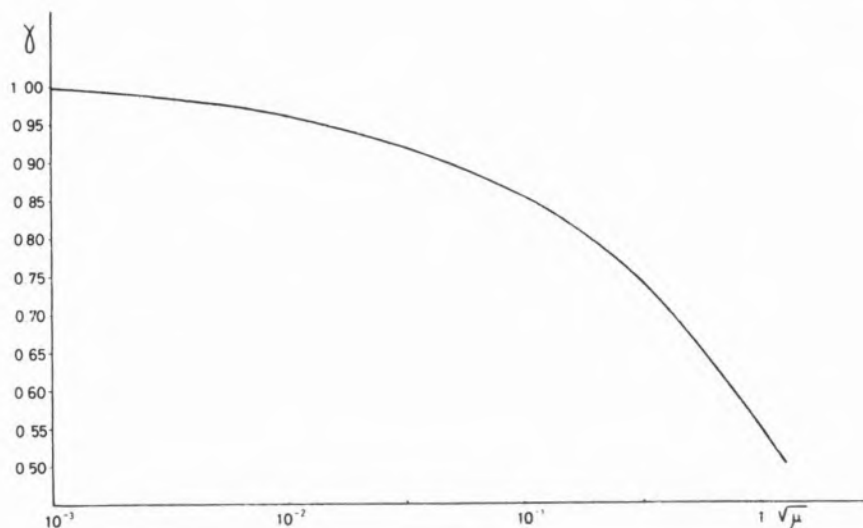


Fig. 2

Coeficiente de actividade de Ag^+ em função de $\mu^{1/2}$. Abscissas em escala logarítmica

pH das soluções era igual a 7, toda a prata adicionada à solução se mantinha na forma de Ag^+ . Foi a partir destes gráficos que se determinaram as concentrações do Ag^+ nas diferentes soluções estudadas neste trabalho. Os gráficos logarítmicos apresentam curvas lineares até concentrações de Ag^+ da ordem de grandeza de 2×10^{-6} M, sendo o coeficiente angular das rectas igual a 59 mV, valor igual ao teoricamente previsto.

Com os dados da fig. 1 pode construir-se um gráfico de valores de E em função da força iónica, μ ; por extrapolação para $\mu = 0$ calculam-se os coeficientes de actividade do ião prata. Os resultados obtidos para estes coeficientes são dados na fig. 2. Até $\mu = 0,1$ os valores obtidos por nós concordam com os que se encontram na literatura e que foram determinados experimentalmente por outros processos [12] ou calculados teoricamente [13]. Para os valores de μ entre 0,1 e 1 os resultados que obtivemos são superiores aos encontrados por outros métodos [12].

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio em soluções para este valor de pH é muito pequeno e a reprodutibilidade de resultados mostrou-se excelente.

Na fig. 3 representam-se os valores de E em função da concentração total da prata (C_{Ag}) para vários valores de pH e força iónica. A maior parte dos resultados refere-se a soluções em que se usou o nitrato de sódio como electrólito inerte, apresen-

tando-se, no entanto, na mesma figura alguns resultados em que o ião sódio foi substituído pelos iões potássio e cézio. Como se verifica, o catião não tem qualquer influência no comportamento potenciométrico da prata.

A variação de E com $\log C_{\text{Ag}}$ é linear em todos os casos estudados, podendo fazer-se leituras a partir dos valores de C_{Ag} cerca de 5×10^{-7} M até precipitação do hidróxido de prata. Nesta região do pH os coeficientes angulares das rectas variam de 66,5 a 70,5, os equilíbrios são bastante mais difíceis de atingir e a reprodutibilidade é mais pobre do que a verificada para soluções de pH = 7.

Dos gráficos da fig. 3 tiram-se os valores da concentração do ião prata para a qual se começa a dar a precipitação do hidróxido de prata. O valor calculado para o produto de solubilidade corrigido para $\mu = 0$ através dos coeficientes de actividade é igual a $(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-9}$. Este resultado é da ordem de grandeza do encontrado por alguns autores [2], um pouco inferior ao de outros [4], mas cerca de dez vezes menor do que o referido em muitos trabalhos [14].

Conjugando os dados das figs. 1 e 3 é possível, em princípio, identificar as espécies de complexos formados pelos iões Ag^+ e OH^- em solução e calcular as respectivas constantes de equilíbrio. Com efeito, entrando na fig. 1 com o valor de E correspondente a um dado C_{Ag} tirado da fig. 3, determina-se a concentração de Ag^+ e a diferença

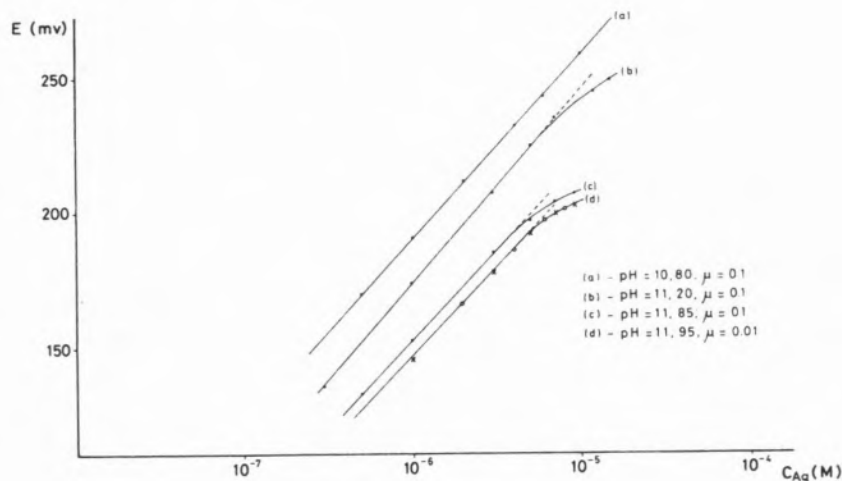


Fig. 3

Valores de E em função da concentração total da prata para vários valores de pH , força iónica e electrólito inerte. Electrólito inerte: \cdot $NaNO_3$, \times KNO_3 , \circ $CsNO_3$. Abcissas em escala logarítmica

entre estas duas concentrações dá a concentração do complexo ou complexos de prata.

No Quadro I apresentam-se os resultados de algumas das experiências realizadas em soluções de nitrato de sódio e de força iónica igual a 0,1. Os valores de $(C_{Ag} - [Ag^+])/[Ag^+]$ figuram na última coluna deste quadro. A partir deles verifica-se que, à medida que C_{Ag} aumenta, a relação entre a prata complexada e a livre vai diminuindo, resultado aliás esperado devido ao facto, já atrás referido, de os coeficientes angulares das rectas dos gráficos da fig. 3 serem superiores aos da fig. 1.

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma das primeiras questões que interessa resolver é a de saber quais os complexos que se formam. Se a complexação do Ag^+ com OH^- for a única causa que faz com que a concentração daquele catião seja inferior a C_{Ag} , a concentração total dos complexos formados é dada pela diferença $(C_{Ag} - [Ag^+])$. Representando os valores de $(C_{Ag} - [Ag^+])/[Ag^+]$ em função da concentração de OH^- dever-se-ia obter uma linha recta se o complexo formado fosse a espécie $AgOH$ e a inclinação dessa recta daria a respectiva constante de formação.

Na fig. 4 procedeu-se a esta representação considerando os valores que figuram no Quadro I.

Verifica-se que os gráficos são lineares mas, em vez de existir uma única recta, obtiveram-se rectas diferentes para vários valores de C_{Ag} .

A forma como a relação entre a prata complexada e a prata livre depende da concentração total do metal em solução não pode ser explicada pela formação de complexos polinucleares, uma vez que os coeficientes angulares são tanto maiores quanto menor for a concentração da prata.

As variações da força electromotriz do eléctrodo de prata estão relacionadas com as da actividade do Ag^+ pela bem conhecida expressão de Nernst:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \Delta \ln a_{Ag^+}$$

Exprimindo ΔE em milivolts, aquela expressão toma a forma seguinte para $t = 25^\circ C$:

$$\Delta E = 59,2 \Delta \log a_{Ag^+}$$

Se as medidas forem feitas em soluções de força iónica constante, teremos uma expressão semelhante quando se consideram as concentrações de Ag^+ em vez das suas actividades. Daqui resulta que, considerando os potenciais de junção constantes, as leituras da força electromotriz da célula variam linearmente com a concentração do Ag^+ como se verifica na fig. 1. Mesmo quando haja formação de complexos, desde que estes sejam mononucleares

e o pH e a força iónica se mantenham constantes, E variará linearmente com o $\log C_{Ag}$ e o coeficiente angular da recta é ainda igual a 59 mV.

Uma vez que foi excluída a hipótese de formação de complexos polinucleares, este devia ser o comportamento verificado nos gráficos da fig. 3.

A explicação para o facto de a variação de E com C_{Ag} em meio alcalino ser superior à que seria de prever tem de se ir buscar a qualquer fenómeno que provoque diminuição da concentração do Ag^+ na solução ou somente na vizinhança do eléctrodo. Dentre os fenómenos capazes de produzirem um tal efeito há que considerar, em primeiro lugar, a adsorção quer pela superfície activa do eléctrodo quer pelo vaso da célula electrolítica. A adsorção por qualquer destas partes da célula provocaria uma diminuição da concentração do Ag^+ na solução cujo efeito seria mais acentuado para as adições iniciais deste catião em virtude de serem estas soluções as que primeiramente estão em contacto com os materiais da célula. À medida que o valor de C_{Ag} vai aumentando a adsorção seria cada vez menos pronunciada, pelo que os desvios por ela produzidos seriam cada vez menores, donde resultaria para o gráfico de E *versus* C_{Ag} uma inclinação superior à prevista teoricamente.

W. L. FREYBERGER e P. L. DE BRUYN [15] estudaram a interface entre o sulfeto de prata e soluções aquosas dos iões a pH = 4 e pH = 9 e para diferentes valores de força iónica, tendo verificado que a adsorção de qualquer dos iões não era influenciada pelo pH no intervalo definido por aqueles valores. Considerando que esta conclusão é válida para a região de pH = 11-12 e partindo dos resultados obtidos por aqueles autores para a adsorção de Ag^+ pelo sólido, chegámos à conclusão de que um eléctrodo como o nosso, com uma área aproximada de 1 cm^2 , poderá adsorver no máximo 10^{-7} milimoles de prata. A quantidade de Ag^+ existente na solução no limite inferior das concentrações medidas ($C_{Ag} = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$) é $2,5 \times 10^{-5}$ milimoles, donde se infere que a adsorção pela superfície do eléctrodo não provocaria em qualquer caso um erro superior a 1 % nas medidas da actividade de Ag^+ .

A adsorção de prata pelos vasos das células electrolíticas tem sido considerada como um dos mais importantes factores limitativos da precisão das medidas de pequenas quantidades daquele catião em solução. Os resultados de experiências conduzidas em meio neutro indicaram que o material mais inerte era o teflon, não se tendo verificado

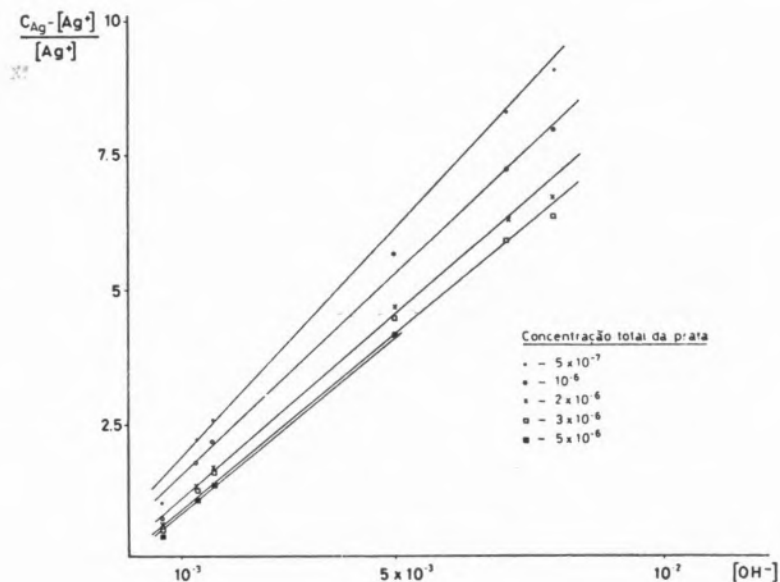


Fig. 4
Valores de $(C_{Ag} - [Ag^+]) / [Ag^+]$ em função da concentração hidroxiliónica para vários valores de concentração total de prata

Quadro I

Valores da força electromotriz e da concentração de Ag^+ para diferentes valores da concentração total da prata e do pH; força iónica igual a 0,1 ajustada com nitrato de sódio

C_{Ag} (M)	E (mV)	$[Ag^+]$	$(C_{Ag} - [Ag^+])/[Ag^+]$
pH = 10,80			
5×10^{-7}	169,5	$2,85 \times 10^{-7}$	1,04
10^{-6}	190,0	$5,80 \times 10^{-7}$	0,72
2×10^{-6}	210,0	$1,25 \times 10^{-6}$	0,60
3×10^{-6}	222,0	$2,00 \times 10^{-6}$	0,50
5×10^{-6}	237,0	$3,70 \times 10^{-6}$	0,40
pH = 11,20			
5×10^{-7}	152,0	$1,40 \times 10^{-7}$	2,57
10^{-6}	173,0	$3,15 \times 10^{-7}$	2,17
2×10^{-6}	194,5	$7,50 \times 10^{-7}$	1,67
3×10^{-6}	206,8	$1,12 \times 10^{-6}$	1,67
5×10^{-6}	222,5	$2,10 \times 10^{-6}$	1,38
pH = 11,85			
5×10^{-7}	131,0	$5,40 \times 10^{-8}$	8,26
10^{-6}	151,5	$1,22 \times 10^{-7}$	7,20
2×10^{-6}	172,5	$2,75 \times 10^{-7}$	6,29
3×10^{-6}	183,5	$4,40 \times 10^{-7}$	5,82

adsorção apreciável nas primeiras vinte horas de contacto de soluções de prata com aquele material [16].

Como não dispúnhamos de dados para adsorção em meio alcalino, fizemos algumas medidas por absorção atómica e chegámos à conclusão de que não havia variação apreciável na concentração em períodos de, pelo menos, duas horas, tempo superior ao necessário para realizar cada uma das séries de medidas. Portanto, a adsorção, quer pelo eléctrodo, quer pelo vaso, não explica o facto de os coeficientes angulares das rectas de E contra C_{Ag} apresentarem um desvio tão acentuado relativamente ao previsto.

A expressão de Nernst atrás apresentada é válida no caso de haver igualdade dos potenciais químicos da prata em qualquer ponto desde a superfície do eléctrodo até ao interior da solução. Como o ponto de carga zero do sulfeto de prata ocorre para $pAg = 10$ [15], a superfície do eléctrodo será positiva para todas as soluções consideradas no presente trabalho. Haverá, portanto, uma acumulação de iões OH^- na vizinhança do eléctrodo e,

atendendo à forte interacção entre este ião e o Ag^+ da superfície, será de admitir a existência de uma camada compacta formada pelos iões OH^- .

Uma vez que a concentração hidroxiliónica junto do eléctrodo é maior do que na solução, o grau de associação é maior na interface. Se admitirmos que a formação do complexo $AgOH$ pode, de alguma maneira, dificultar o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico entre a superfície e a solução, o eléctrodo acusaria a existência duma concentração de Ag^+ menor do que a correspondente à existente em solução.

Verifica-se pelos resultados experimentais que o desvio de comportamento do eléctrodo é tanto mais acentuado quanto menor for o valor de C_{Ag} parecendo depender mais da quantidade total de prata existente em solução do que da do ião prata. Observou-se na verdade que, para um dado valor de C_{Ag} , o comportamento do eléctrodo é idêntico para qualquer valor de pH de 10,80 a 11,85, apesar de a concentração do Ag^+ nesta última solução ser cerca de duas vezes inferior à da primeira. Quer dizer, as espécies $AgOH$ e Ag^+ em equilíbrio constituem um sistema tampão.

A perturbação produzida pelos iões hidróxido junto da superfície do eléctrodo é evidenciada pelo aumento da força iónica da solução. Efectivamente, verificou-se que a adição de electrólito inerte a soluções em que a concentração total de prata é baixa tende a dificultar o estabelecimento do equilíbrio. Em certas condições, ao contrário do que seria de esperar, o valor de E começa por aumentar para, em seguida, decrescer lentamente com o tempo passando para valores inferiores aos calculados através dos coeficientes de actividade.

Estes resultados estão de acordo com a explicação dada atrás, pois o aumento da concentração iónica da solução provoca a contracção da parte difusa da dupla camada eléctrica e, simultaneamente, um aumento do número de iões OH^- na parte compacta.

Os valores calculados a partir da fig. 4 para a constante de estabilidade do complexo $AgOH$ são dados no Quadro II.

Como se vê os valores de α tendem para um valor constante à medida que a concentração da prata aumenta. Dentro da aproximação que é possível conseguir no presente trabalho, e que é melhor do que $\pm 0,1$, pode tomar-se para a constante de

Quadro II

Coeficientes angulares das rectas apresentadas na fig. 4

$C_{Ag} (M)$	Coeficiente angular (α)
5×10^{-7}	$1,06 \times 10^3$
10^{-6}	$9,37 \times 10^2$
2×10^{-6}	$8,62 \times 10^2$
3×10^{-6}	$8,19 \times 10^2$
5×10^{-6}	$8,13 \times 10^2$

estabilidade do complexo $AgOH$ o valor $8,1 \times 10^2$. Este resultado está próximo do encontrado por A. O. GUBELI e colaboradores [4] e situado dentro da gama de valores atribuídos a este complexo pela maioria dos autores (14).

5 — CONCLUSÕES

O eléctrodo de sulfeto de prata em meio alcalino está sujeito a perturbações de equilíbrio que se manifestam com mais evidência em soluções em que a concentração total de prata é baixa. É possível, no entanto, utilizar este eléctrodo em medidas de actividade do ião prata desde que a concentração deste ião seja superior a cerca de $3 \times 10^{-6} M$.

Apesar de este valor de concentração ser próximo do da saturação na região de $pH = 11-12$, o eléctrodo pode ser usado na determinação dos complexos de Ag^+ em meio alcalino e respectivas constantes de equilíbrio.

O único complexo identificado em solução neste trabalho foi o $AgOH$ e o valor determinado para a constante de estabilidade em soluções de força iónica igual a 0,1 foi $8,1 \times 10^2$.

O valor determinado para o produto de solubilidade do $AgOH$ foi $5,2 \times 10^{-9}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FAUCHERRE, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 253 (1954).
- [2] KORENMAN, I. M., *Zh. Obshch. Khim.*, 21, 1961 (1951).
- [3] ANTIKAINEN, P. J. e DYRSSEN, D., *Acta Chem. Scand.*, 14, 86 (1960).
- [4] GUBELI, A. O. e S.^{te} MARIE, J., *Can. J. Chem.*, 45, 827 (1967).
- [5] BIEDERMANN, G. e SILLÉN, L. G., *Acta Chem. Scand.*, 14, 717 (1960).
- [6] ANTIKAINEN, P. J., HIETANEM, S. e SILLÉN, L. G., *Acta Chem. Scand.*, 14, 95 (1960).
- [7] JOHNSTON, H. L., CUTA, F. e GARRETT, A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2311 (1933).
- [8] PLESKOV, Y. V. e KABANOV, B. N., *Zh. Neorgan. Khim.*, 2, 1807 (1957).
- [9] NAGEL, K. e RENNER, T., *Z. Elektrochem.*, 54, 547 (1950).
- [10] GERISCHER, H., *Z. Elektrochem.*, 62, 256 (1958).
- [11] BUDEWSKI, E., et al., *Electrochim. Acta*, 11, 1967 (1966).
- [12] ROBINSON, R. H. e STOKES, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London, 1959.
- [13] KIELLAND, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).
- [14] «Stability Constants», Special Publication n.º 17, Ed. The Chemical Society, London, 1964.
- [15] FREYBERGER, W. L. e de BRUYN, P. L., *Anal. Chem.*, 61, 586 (1957).
- [16] DURST, R. A. e DUHART, B. T., *Anal. Chem.*, 42, 9 (1970).

ABSTRACT

This study has been performed in order to determine the structure of the silver hydroxide complexes present and their equilibrium constants. Increments of standard silver nitrate solution were added to an inert electrolyte whose pH and ionic strength had been previously adjusted. The e.m.f. readings have been recorded and the concentration of the silver ion was determined from a calibration curve. Concentrations of complex forms were deduced from the difference between the total silver concentration and that of the silver ion. The experimental results show that $AgOH$ is the only complex species present in solution.



COMPLEXOS COM DERIVADOS DA PIRIDINA

IV⁽¹⁾ — Complexos de cobalto(II) e níquel(II) com halopiridinas⁽²⁾

Descreve-se a preparação e a determinação de certas propriedades físico-químicas de quarenta e cinco complexos dos tipos $[MX_2L_2]$, $[MX_2L_4]$ e $[MX_2L_2]_n$, em que: $M = Co(II)$ e $Ni(II)$; $X = Cl^-$, Br^- , I^- e SCN^- ; $L = 2-$, $3-$ e $4-CIC_5H_4N$ e $2-$, $3-$ e $4-BrC_5H_4N$. Supõe-se que dezoito destes compostos são descritos pela primeira vez. Os resultados experimentais obtidos e as diferenças de propriedades observadas permitem sugerir as estereoquímicas dos complexos e proceder a uma tentativa de comparação entre os ligandos moleculares.

1 — INTRODUÇÃO

Em artigos anteriores desta série [1 a 3] enunciaram-se os objectivos do trabalho de investigação que se tem estado a realizar neste Laboratório sobre o emprego de derivados da piridina, como ligandos moleculares, em complexos de catiões bivalentes de metais da primeira série de transição.

Publicaram-se, já, alguns resultados preliminares obtidos com $Co(II)$ e cloropiridinas [2]. No prosseguimento deste trabalho ampliou-se o campo de investigação, incluindo bromopiridinas e complexos de $Ni(II)$. Até ao momento foi possível preparar e estudar 45 complexos, dos quais 27 já tinham sido descritos [2, 4 a 11], e os restantes 18 são-no pela primeira vez, tanto quanto se pôde ajuizar pela pesquisa bibliográfica efectuada.

Incluem-se neste artigo os 27 compostos já descritos não só para se dispor de mais elementos de comparação mas também para se verificar se os resultados obtidos por outros investigadores eram reprodutíveis, o que se poderia considerar como uma confirmação dos processos experimentais que temos estado a utilizar.

Obtiveram-se resultados que se podem considerar normais neste campo de investigação e outros que se podem considerar um tanto surpreendentes. Estão neste caso dois iodocomplexos, diamagnéticos no estado sólido, de $Ni(II)$ com 2-cloro e 2-bromopiridina [12], o que contraria a afirmação de não se obterem iodocomplexos de $Ni(II)$ com estes ligandos moleculares, feita por BILLING e UNDERHILL [7]. No entanto, é de salientar que não nos foi possível obter qualquer outro complexo de $Ni(II)$ com aquelas duas halopiridinas.

Em certos casos observou-se que, quer a reacção entre MX_2 e L fosse feita na proporção 1 : 2 quer 1 : 4, se obtinha o mesmo produto, umas vezes o correspondente a $[MX_2L_2]$, outras vezes o correspondente a $[MX_2L_4]$. Certos complexos do tipo $[MX_2L_2]$, que não puderam ser obtidos por reacção directa, foram-no por aquecimento controlado de $[MX_2L_4]$ sólido.

A variedade de estereoquímicas e propriedades dos

(1) As partes I, II e III são as referências [1], [2] e [3], respectivamente.

(2) Apresentado, em parte, na XVI International Conference on Co-ordination Chemistry [12].

diferentes complexos obtidos dificulta a formulação de qualquer panorâmica geral e talvez se tenha de concluir que cada caso tem a individualidade própria da correspondente combinação de $M(II)$ com X e L .

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES

As halopiridinas utilizadas foram: 2-cloropiridina (Koch-Light Laboratories, Ltd.); 3-cloropiridina (ICN K & K Laboratories, Inc.); 4-cloropiridina HCl (Koch-Light Laboratories, Ltd.); 2-bromopiridina (Fluka AG, Buchs SG); 3-bromopiridina (Koch-Light Laboratories, Ltd.) e 4-bromopiridina HCl (Koch-Light Laboratories, Ltd.).

Utilizaram-se, além destes, os reagentes mais puros existentes no mercado que se purificaram, sempre que necessário, por métodos convencionais. Os solventes foram desidratados primeiro com Na_2SO_4 anidro e depois com *Molecular Sieves 4A* (BDH Chemicals Ltd.).

2.2 — PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

Conforme os casos, utilizou-se um dos seguintes métodos:

Método A: Dissolveram-se x moles de MX_2 em etanol anidro, com agitação constante, aqueceu-se a cerca de $60^\circ C$ e, à solução quente, adicionaram-se $2x$ moles (+ 10 % de excesso) de halopiridina líquida. Nalguns casos obteve-se o produto logo após mistura dos reagentes (método A_1); noutros casos foi necessário proceder à evaporação quase total do solvente, à temperatura ambiente, com vazio (método A_2). Filtrou-se o produto sólido por um filtro de Buchner, lavou-se com éter e secou-se num exsiccador com P_4O_{10} .

Método B: Dissolveram-se $2x$ moles de $4-LH^+Cl^-$ (sólido) em água, deitou-se a solução num funil de decantação e juntou-se-lhe uma solução aquosa, tão concentrada quanto possível, de $2x$ moles de Na^+OH^- . Agitou-se e deixou-se cair a camada inferior, correspondente ao ligando livre, com agitação, sobre uma solução etanólica quente

(cerca de $60^\circ C$) de x moles de MX_2 . Na formação do produto sólido surgiram duas alternativas, como para o método A (métodos B_1 e B_2). O produto sólido foi tratado como se indicou anteriormente.

Método C: Inicialmente, até mistura dos reagentes, procedeu-se como no método A. Aqueceu-se a solução límpida resultante, com agitação constante, até se obter um sólido pastoso. Prolongou-se o aquecimento deste sólido, sempre com agitação, a cerca de $100^\circ C$, durante 15 minutos. Deixou-se arrefecer um pouco e juntaram-se-lhe sucessivamente 20 cm^3 de benzeno e 20 cm^3 de acetona. Procedeu-se, em seguida, como nos métodos A_2 e B_2 .

Método D: O composto, obtido por um dos métodos anteriores, foi aquecido, lentamente, numa cápsula a cerca de $160^\circ C$ (método D_1) ou a cerca de $180-190^\circ C$ (método D_2) até cessar qualquer mudança de cor. Estas temperaturas de aquecimento foram determinadas previamente por observações feitas em tentativas para determinar os pontos de fusão dos sólidos primitivos.

Com excepção dos compostos obtidos por aquecimento de sólidos, todos os restantes foram purificados por recristalização de etanol anidro, se a solubilidade neste solvente o permitisse. Os sólidos recristalizados foram tratados como se indicou a propósito da preparação.

2.3 — ANÁLISE DOS COMPLEXOS

2.3.1 — DOSEAMENTO DE $M(II)$

Feito por titulação com EDTA. No caso de $Co(II)$ a solução foi tamponada com hexametilenoetetramina e empregou-se azul de metiltimol como indicador; no caso de $Ni(II)$ fez-se o doseamento em tampão amoniacal e usou-se murexida como indicador.

2.3.2 — DOSEAMENTO DE X^-

Feito por titulação potenciométrica, com solução de $AgNO_3$ como titulante. Utilizou-se, como eléctrodo indicador, um eléctrodo selectivo de AgI (Philips IS 550-J) e, como eléctrodo de refe-

rência, um eléctrodo de calomelanos de dupla junção (Philips R 44/2-SD/1). O líquido de junção era NaNO_3 0,1 M. Detectou-se o ponto final a partir da segunda derivada.

2.4 — DETERMINAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS

Mediram-se as susceptibilidades magnéticas dos diferentes compostos com uma balança de Gouy (Newport Instruments), à temperatura de 25 °C, utilizando como padrão $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

No caso dos dois iodocomplexos diamagnéticos, determinou-se a susceptibilidade dos mesmos compostos solubilizados em acetona.

Determinaram-se os momentos magnéticos a partir dos valores obtidos para as susceptibilidades àquela temperatura.

2.5 — DETERMINAÇÃO DAS CONDUTIBILIDADES MOLARES

Determinaram-se as condutibilidades molares para solução dos complexos em nitrometano, sempre que a sua solubilidade o permitia, à temperatura de 25 °C, usando uma célula Philips PW 9510 adaptada a uma ponte condutimétrica Philips GM 4249.

2.6 — ESPECTROS DE SÓLIDO E DE SOLUÇÃO

Os espectros de sólido foram obtidos com um espectrofotómetro Unicam SP 700C com acessório de reflexão difusa Unicam SP 735. Usaram-se compostos puros, ou, quando a sua cor era excessivamente intensa, uma mistura do composto com MgO , na proporção de 1 : 1.

Os espectros de solução foram obtidos com o mesmo espectrofotómetro Unicam SP 700C. Usaram-se soluções dos complexos em nitrometano $\cong 10^{-3}$ M e, em certos casos, $\cong 5 \times 10^{-3}$ M.

3 — RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados experimentais estão indicados na Tabela 1.

Os valores das condutibilidades molares dos compostos de cobalto(II) em nitrometano, a 25 °C, variaram entre $3,3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ e $40,4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. É de salientar que, para o mesmo ligando molecular, os iodocomplexos apresentavam os valores mais elevados.

Para os compostos de níquel(II) as condutibilidades molares em nitrometano, a 25 °C, variaram entre $0,01 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ e $47,4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, sendo, também, para o mesmo ligando molecular, os iodocomplexos aqueles que apresentavam os valores mais elevados.

4 — CÁLCULO DOS PARÂMETROS DO CAMPO DO LIGANDO

Para uma estimativa de valores de parâmetros do campo dos ligandos utilizaram-se métodos de cálculo diferentes, conforme o tipo de complexo, que a seguir se descrevem.

4.1 — COMPLEXOS PSEUDO-OCTAÉDRICOS DE COBALTO(II)

Utilizaram-se as expressões [13]:

$$80 Dq^2 + 8(v_3 - 2v_1)Dq + v_1(v_1 - v_3) = 0$$

$$B = \frac{10 Dq + v_3 - 2v_1}{15}$$

$$\beta = \frac{B}{B'} \quad B' = 967 \text{ cm}^{-1} \text{ (Co}^{2+} \text{ gasoso)}$$

$$v_2 = v_1 + 10 Dq$$

4.2 — COMPLEXOS PSEUDOTETRAÉDRICOS DE COBALTO(II)

Utilizaram-se as expressões [1]:

$$10 Dq = \frac{1,8 \times (v_3 + v_2) - \sqrt{3,4 \times (v_3 - v_2)^2 - 0,16(v_3 + v_2)^2}}{6,8}$$

$$B = \frac{v_3 + v_2 - 30 Dq}{15}$$

$$\beta = \frac{B}{B'} \quad B' = 967 \text{ cm}^{-1} \text{ (Co}^{2+} \text{ gasoso)}$$

Tabela 1

Análises e propriedades magnéticas e espectrais dos compostos preparados

Complexo	Cor	Método de preparação	Análise		μ_{corr} (M.B.; 25 °C)	Espectros electrónicos (*)		Esterеоquímica provável (**)	Referência
			M % Encontrado (Calculado)	X % Encontrado (Calculado)		Sólido (Solução)			
1 — [CoCl ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	A ₂	17,14 (16,51)	20,90 (19,87)	4,4	—	8 500 (8 000)	T	[4], [5], [6]
2 — [CoBr ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	A ₂	13,71 (13,22)	36,30 (35,95)	4,4	—	7 800 (8 000)	T	[4], [5], [6]
3 — [CoI ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	A ₂	11,07 (10,92)	47,10 (47,02)	4,5	—	8 200 (8 000)	T	[4], [5]
4 — [Co(NCS) ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	A ₂	14,34 (14,66)	28,75 (28,91)	4,4	—	9 000 (8 600)	T	[2]
5 — [CoCl ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Lilás	A ₁	17,33 (16,51)	20,36 (19,87)	5,2	8 000 (8 000)	— (16 500)	O	[5]
6 — [CoBr ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Lilás	A ₁	13,58 (13,22)	35,82 (35,95)	5,3	8 000 (7 600)	— (16 000)	O	[5]
7 — [CoI ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	A ₂	10,91 (10,92)	46,10 (47,02)	4,6	—	7 000 (8 000)	T	Este trabalho
8 — [Co(NCS) ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] ₄	Rosa	A ₂	10,03 (9,36)	18,46 (18,46)	5,0	8 500 (9 000)	— (16 500)	O	[2], [4]
9 — [CoCl ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Lilás	B ₁	16,96 (16,51)	19,97 (19,87)	5,2	8 000 (8 000)	— (15 500)	O	[5], [7], [8] [9]
10 — [CoBr ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Violeta	B ₂	13,67 (13,22)	35,99 (35,85)	5,2	8 000 (8 000)	— (15 900)	O	[5], [8], [9]
11 — [CoI ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	B ₂	11,27 (10,92)	46,83 (47,02)	4,8	—	7 500 (7 500)	T	[7], [8]
12 — [Co(NCS) ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Vermelho-acastanhado	B ₂	14,96 (14,65)	28,86 (28,91)	4,9	8 900 (8 500)	— (16 500)	O	Este trabalho
13 — [CoCl ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	A ₂	13,22 (13,22)	15,85 (15,91)	4,3	—	8 000 (8 500)	T	[6], [7]
14 — [CoBr ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	A ₂	11,02 (11,05)	30,51 (29,89)	4,6	—	8 100 (8 000)	T	[6], [7]
15 — [CoI ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	C	9,64 (9,37)	39,92 (40,37)	4,5	—	7 700 (7 600)	T	[5]
16 — [Co(NCS) ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	A ₂	12,16 (12,06)	24,20 (23,65)	4,6	—	9 500 (8 500)	T	Este trabalho

Tabela 1 (continuação)

Análises e propriedades magnéticas e espectrais dos compostos preparados

Complexo	Cor	Método de preparação	Análise		μ_{corr} (M.B.; 25 °C)	Espectros eletrônicos (*)		Esterеоquímica provável (**)	Referência
			M % Encontrado (Calculado)	X % Encontrado (Calculado)		Sólido (Solução)			
17 — [CoCl ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Lilás	A ₁	13,38 (13,22)	14,88 (15,91)	5,3	7 400 (8 000)	18 300 (16 500)	O	[5], [7]
18 — [CoBr ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Lilás	A ₁	11,29 (11,15)	31,73 (29,89)	5,3	6 000 (8 000)	18 000 (15 500)	O	[5], [7]
19 — [CoI ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	A ₂	9,79 (9,37)	40,71 (40,37)	4,6	—	8 500 (8 000)	T	[5], [7]
20 — [Co(NCS) ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₄]	Vermelho-acastanhado	A ₂	7,51 (7,30)	15,74 (14,39)	5,0	9 000 (8 500)	18 000 (16 500)	O	Este trabalho
21 — [CoCl ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Lilás	B ₁	13,21 (13,22)	17,01 (15,91)	5,3	8 000 (8 600)	17 000 (15 500)	O	[5]
22 — [CoBr ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Azul	B ₂	11,33 (11,15)	30,40 (29,89)	4,8	—	8 500 (8 500)	T	[5], [8], [9]
23 — [CoI ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	B ₂	9,85 (9,37)	39,43 (40,37)	4,7	—	8 500 (8 500)	T	[5], [8]
24 — [Co(NCS) ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Vermelho-acastanhado	B ₁	12,22 (12,00)	23,70 (23,65)	4,9	9 100 (8 000)	18 500 (16 500)	O	[8]
25 — [NiI ₂ (2-CIC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	A ₂	11,02 (10,88)	46,09 (47,04)	Diamag.	9 000 (8 700)	14 600 (15 100)	Q	Este trabalho
26 — [NiCl ₂ (3-CIC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Verde-claro	A ₁	16,51 (16,46)	19,91 (19,88)	3,2	8 500	14 100	O	Este trabalho
27 — [NiBr ₂ (3-CIC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Amarelo	A ₁	13,16 (13,17)	36,05 (35,87)	3,4	8 400	13 600	O	Este trabalho
28 — [NiI ₂ (3-CIC ₅ H ₄ N) ₄]	Verde	A ₂	7,65 (7,66)	33,49 (33,10)	3,1	8 500	15 000	O	Este trabalho
29 — [NiI ₂ (3-CIC ₅ H ₄ N) ₂]	Castanho	D ₁	10,23 (10,88)	46,03 (47,04)	3,0	—	8 100	T	Este trabalho
30 — [Ni(NCS) ₂ (3-CIC ₅ H ₄ N) ₄]	Azul-claro	A ₂	9,36 (9,33)	18,39 (18,47)	3,3	9 700	16 400	O	[4]
31 — [Ni(NCS) ₂ (3-CIC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	D ₂	12,03 (11,96)	27,18 (28,90)	3,0	—	9 400	T	Este trabalho
32 — [NiCl ₂ (4-CIC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Verde-claro	B ₁	16,50 (16,46)	19,91 (19,88)	3,2	8 600	14 300	O	[7], [10]

Tabela I (continuação)

Análises e propriedades magnéticas e espectrais dos compostos preparados

Complexo	Cor	Método de preparação	Análise		μ_{corr} (M.B.; 25 °C)	Espectros electrónicos (*)		Estereoquímica provável (**)	Referência	
			M % Encontrado (Calculado)	X % Encontrado (Calculado)		Sólido (Solução)	—			
33 — [NiBr ₂ (4-CIC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Verde-amarelado	B ₁	13,49 (13,17)	35,24 (35,87)	3,4	8 500	13 700 20 400	O	[7], [10]	
34 — [NiI ₂ (4-CIC ₅ H ₄ N) ₂]	Amarelo-acastanhado	B ₂	10,73 (10,88)	45,95 (47,04)	3,1	—	8 300 13 300	T	Este trabalho	
35 — [Ni(NCS) ₂ (4-CIC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	B ₂	14,85 (14,61)	30,12 (28,90)	3,4	—	9 300 15 200	T	[4]	
36 — [NiI ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	A ₂	9,39 (9,34)	39,23 (40,38)	Diamag.	8 800	14 400	—	Q	Este trabalho
37 — [NiCl ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Verde-claro	A ₁	13,12 (13,17)	15,90 (15,91)	3,4	8 900	13 900 22 100	O	[7], [10]	
38 — [NiBr ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Amarelo	A ₁	10,91 (10,98)	30,03 (29,90)	3,4	8 200	13 000 20 600	O	[7], [10]	
39 — [NiI ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Vermelho-acastanhado	A ₂	9,28 (9,24)	39,77 (40,38)	3,3	—	7 600 12 400	T	Este trabalho	
40 — [Ni(NCS) ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₄]	Azul-claro	A ₂	7,39 (7,28)	14,75 (14,40)	3,1	10 000	16 500	—	O	[11]
41 — [Ni(NCS) ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Verde	D ₂	11,90 (11,96)	23,81 (23,66)	3,3	—	9 000 15 800	T	Este trabalho	
42 — [NiCl ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Verde-claro	B ₁	13,59 (13,17)	16,00 (15,91)	3,4	7 600	13 900 23 500	O	Este trabalho	
43 — [NiBr ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Amarelo-esverdeado	B ₁	10,98 (10,98)	29,82 (29,90)	3,4	7 700	13 600	—	O	Este trabalho
44 — [NiI ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	Castanho	B ₂	9,43 (9,34)	40,54 (40,38)	3,3	—	7 900 13 800	T	Este trabalho	
45 — [Ni(NCS) ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	Verde	B ₁	11,85 (11,96)	23,92 (23,66)	3,0	9 000	16 300	—	O	Este trabalho

(*) Os valores apresentados referem-se aos centros geométricos das bandas, expressos em cm⁻¹.

(**) T - pseudotetraédrico; O - pseudo-octaédrico; Q - quadrangular.

4.3 — COMPLEXOS PSEUDO-OCTAÉDRICOS DE NÍQUEL(II)

Utilizaram-se as expressões [15]:

$$\nu_1 = 10 Dq$$

$$\nu_2 = 15 Dq + \frac{15}{2} B - \frac{1}{2} \sqrt{(15 B - 6 Dq)^2 + 64 Dq^2} \quad (1)$$

$$\nu_3 = 15 Dq + \frac{15}{2} B + \frac{1}{2} \sqrt{(15 B - 6 Dq)^2 + 64 Dq^2} \quad (2)$$

Quando se observou a banda ν_3 , faz-se o cálculo de B eliminando a parcela

$$\frac{1}{2} \sqrt{(15 B - 6 Dq)^2 + 64 Dq^2}$$

entre as equações (1) e (2); quando a banda ν_3 não é observada, faz-se esse cálculo a partir da equação (1).

$$\beta = \frac{B}{B'} \quad B' = 1041 \text{ cm}^{-1} (\text{Ni}^{2+} \text{ gasoso})$$

4.4 — COMPLEXOS PSEUDOTETRAÉDRICOS DE NÍQUEL(II)

Utilizaram-se as expressões [17]:

$$340 Dq^2 + 18(\nu_3 - \nu_2)Dq + \nu_2^2 - \nu_2\nu_3 = 0$$

$$B = \frac{\nu_3 - 2\nu_2 + 30 Dq}{15}$$

$$\beta = \frac{B}{B'} \quad B' = 1041 \text{ cm}^{-1} (\text{Ni}^{2+} \text{ gasoso})$$

Os valores obtidos por estes métodos de cálculo estão indicados na Tabela 2.

5 — DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Da observação dos resultados analíticos, quer para os compostos de cobalto(II) quer para os de níquel(II), pode concluir-se que todos os compostos são razoavelmente puros. As proporções reveladas, baseadas nas análises dos catiões e dos ligandos aniônicos, foram 1 : 2 : 2 e 1 : 2 : 4. A partir destes valores analíticos, dos valores dos momentos magnéticos e das condutibilidades eléctricas, é lógico atribuir aos compostos preparados os seguintes tipos de fórmulas: $[\text{MX}_2 \text{L}_2]$, $[\text{MX}_2 \text{L}_2]_n$ e $[\text{MX}_2 \text{L}_4]$.

Tudo leva a crer, portanto, que quanto à estereoquímica há a considerar os casos constantes da Tabela 1.

Os compostos pseudotetraédricos monoméricos de Co(II), $[\text{Co X}_2 \text{L}_2]$, têm momentos magnéticos que se situam no intervalo 4,4 — 4,8 M.B. [18], aceitável para geometria tetraédrica. A cor é azul no caso dos cloro-, bromo- e isotiocianatocomplexos, e verde no caso dos iodocomplexos, tal como vem descrita na literatura, sendo devida ao facto de a banda de absorção mais intensa estar situada na parte vermelha do espectro, correspondendo à transição $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1 (\text{P})$, em simetria T_d . Em nenhum caso se observou a banda correspondente à transição ν_1 , mas ν_2 e ν_3 localizaram-se dentro dos limites previstos [19]. A banda correspondente a ν_2 é geralmente larga e, por vezes, constituída por um conjunto de três bandas, talvez devidas a transições resultantes de a simetria nestes complexos ser C_{2v} ou inferior e empiricamente assinaladas como transições $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{B}_1$, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ e $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{B}_2$, com aumento progressivo de energia [20]. Devido à redução da simetria de T_d para C_{2v} , a degenerescência orbital do estado $^4\text{T}_1$ é removida, aceitando-se que a estrutura observada em ν_2 e ν_3 para complexos do tipo $[\text{Co X}_2 \text{L}_2]$, resulta mais de uma redução de simetria do campo do ligando do que de um acoplamento *spin*-orbital [21]. Como ν_2 é mais sensível que ν_3 à redução de simetria do campo de ligando, a extensão das componentes de ν_2 pode ser tomada como uma indicação do grau de afastamento da simetria tetraédrica pura.

Os espectros de sólido e de solução não divergem apreciavelmente, o que está de acordo com os resultados obtidos para as condutibilidades molares.

Tabela 2

Parâmetros espectrais dos complexos

Complexos pseudo-octaédricos monoméricos	10Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	β	v ₂ (calculado)
[Co(NCS) ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₄]	9 600	760	0,786	18 100
[Co(NCS) ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₄]	10 060	671	0,690	19 060
[NiI ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₄]	8 500	640	0,615	
[Ni(NCS) ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₄]	9 700	587	0,564	
[Ni(NCS) ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₄]	10 000	571	0,549	
Complexos pseudo-octaédricos poliméricos	10Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	β	v ₂ (calculado)
[CoCl ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	11 580	939	0,971	19 580
[CoBr ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 980	632	0,654	16 980
[CoCl ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	9 000	667	0,690	17 000
[CoBr ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 980	632	0,654	16 980
[Co(NCS) ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	9 920	628	0,649	18 820
[CoCl ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 450	797	0,824	15 850
[CoBr ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	6 950	863	0,892	12 950
[CoCl ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	9 000	667	0,690	17 000
[Co(NCS) ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	10 190	699	0,723	19 290
[NiCl ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 500	760	0,730	
[NiBr ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 400	607	0,583	
[NiCl ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 600	713	0,685	
[NiBr ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 500	573	0,550	
[NiCl ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 900	620	0,596	
[NiBr ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	8 200	600	0,576	
[NiCl ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	7 600	973	0,935	
[NiBr ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	7 700	801	0,769	
[Ni(NCS) ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂] _n	9 000	986	0,947	
Complexos pseudotetraédricos	10Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	β	
[CoCl ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	5 050	623	0,645	
[CoBr ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	3 669	813	0,841	
[CoI ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	4 901	566	0,586	
[Co(NCS) ₂ (2-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	5 344	665	0,687	
[CoI ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	4 047	924	0,955	
[CoI ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	4 412	618	0,639	
[CoCl ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	4 643	805	0,832	
[Co(NCS) ₂ (2-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	5 611	744	0,770	
[CoI ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	5 127	541	0,560	
[CoBr ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	4 967	767	0,793	
[CoI ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	5 050	623	0,645	
[NiI ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	3 160	345	0,331	
[Ni(NCS) ₂ (3-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	5 071	788	0,757	
[NiI ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	4 470	674	0,647	
[Ni(NCS) ₂ (4-ClC ₅ H ₄ N) ₂]	5 020	777	0,747	
[NiI ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	4 100	633	0,608	
[Ni(NCS) ₂ (3-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	4 860	825	0,793	
[NiI ₂ (4-BrC ₅ H ₄ N) ₂]	4 270	721	0,692	

É de concluir que não houve modificação estrutural ao dissolver o complexo em nitrometano, mantendo-se a estereoquímica do estado sólido.

Os compostos pseudo-octaédricos de cobalto(II), $[\text{Co X}_2 \text{L}_4]$, apresentam momentos magnéticos que se inserem dentro dos limites estabelecidos para complexos deste tipo, de *spin* alto. A cor é a vulgar para complexos octaédricos.

O aspecto dos espectros de solução em nitrometano é semelhante ao dos complexos tetraédricos, o que leva a supor a existência ou de um equilíbrio — octaédrico \rightleftharpoons tetraédrico — ou de solvatação com remoção, pelo menos, de dois dos ligandos moleculares. Os espectros de sólido revelam duas bandas de absorção: uma fraca, a cerca de $18\,000\text{ cm}^{-1}$, referente à transição ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3), e outra mais extensa entre 8000 e 9000 cm^{-1} , referente à transição ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\nu_1)$, supondo simetria O_h ; o desdobramento de ν_3 pode resultar ou de acoplamento *spin*-orbital, ou de desdobramentos electrónicos provenientes de abaixamento de simetria [23]. Na simetria octaédrica esta transição é triplamente degenerada, sendo a degenerescência reduzida em simetrias mais baixas [24]. A banda junto da região do infravermelho próximo é de relativamente pouca intensidade nos dois casos, o que é próprio da geometria octaédrica. A banda ν_2 não foi observada, talvez por ter um momento de transição muito inferior às outras duas bandas e, conseqüentemente, ser muito mais fraca [20].

Nos complexos pseudo-octaédricos poliméricos, $[\text{Co X}_2 \text{L}_2]_n$, embora a proporção analítica fosse $1:2:2$, os momentos magnéticos situam-se no intervalo correspondente ao dos compostos octaédricos de *spin* alto. A cor lilás ou violeta para os cloro e bromocomplexos é compatível com compostos de fórmula empírica $[\text{Co X}_2 \text{L}_2]_n$, em que surgem «pontes» de halogéneo ou pseudo-halogéneo. A posição das bandas de absorção nos espectros de sólido é similar à dos complexos octaédricos, enquanto os espectros de solução em nitrometano reproduzem uma estrutura tetraédrica, possivelmente de acordo com: $[\text{Co X}_2 \text{L}_2]_n \rightleftharpoons n[\text{Co X}_2 \text{L}_2]$, correspondente à rotura de pontes por acção do solvente.

Os compostos de níquel(II), de fórmula geral $[\text{Ni X}_2 \text{L}_2]$, possuem uma estereoquímica diferente quando se passa do cloreto para o iodeto. Os

iodocomplexos, castanhos, apresentam simetria pseudotetraédrica, enquanto os clorocomplexos, verdes ou amarelos, e muitas vezes os bromocomplexos, têm uma estrutura pseudo-octaédrica, com «pontes» de halogeneto [25]. Este facto foi verificado nos complexos estudados em que, com estrutura pseudotetraédrica, só foram encontrados iodo e isotiocianatocomplexos.

Os compostos pseudotetraédricos monoméricos, $[\text{Ni X}_2 \text{L}_2]$, apresentam momentos magnéticos compatíveis com esta estrutura. Nos espectros de sólido não foi observada, em nenhum caso, a banda ν_1 , correspondente à transição ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_2$, o que está de acordo com o facto de a sua localização ser a cerca de 5000 cm^{-1} , região onde se notam vibrações dos ligandos, e, portanto, a sua presença torna-se ambígua. Foram assinaladas as bandas ν_2 e ν_3 correspondentes às transições ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ e ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$, em simetria T_d , nas localizações previstas, isto é, a cerca de 8500 cm^{-1} e entre $12\,000$ - $15\,500\text{ cm}^{-1}$.

Os compostos 25 e 36, embora satisfazendo analiticamente à proporção $1:2:2$, são diamagnéticos no estado sólido, logo são quadrados, de fórmula empírica $[\text{Ni X}_2 \text{L}_2]$. Contudo, dissolvidos em acetona, originam uma solução paramagnética, confirmando uma afirmação de BASOLO *et al.* [16] que diz que compostos diamagnéticos de Ni(II) revelam comportamento paramagnético em vários solventes orgânicos. Uma explicação para este facto será que, no estado sólido, o estado fundamental corresponde a um singlete. Em simetria D_{4h} , o estado ${}^1\text{A}_{1g}$ provindo do nível ${}^1\text{D}$ do ião livre, é o estado fundamental para valores elevados da intensidade do campo do ligando. A banda mais nítida observada corresponde à transição ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}(\text{G})$. Qualquer perturbação axial torna menos estável o estado do singlete, estabilizando o estado ${}^3\text{B}_{2g}$ e transformando o complexo em paramagnético [26]. Como se trata de dois iodocomplexos, permite-se sugerir que a configuração quadrada possa advir do facto de um alinhamento $\text{I} - \text{M} - \text{I}$ permitir uma maior sobreposição de orbitais. Além disso, o anião I^- é de todos os halogenetos o mais polarizável, o que implica um grau maior de covalência. Admitindo uma configuração *trans*-, há necessariamente uma diminuição nas repulsões das cargas aniónicas e, conseqüentemente, uma diminuição no impedimento espacial.

Os compostos pseudo-octaédricos monoméricos, de fórmula empírica $[\text{Ni X}_2 \text{L}_4]$, apresentam momentos magnéticos que, embora dentro dos limites previstos [14], são relativamente elevados comparados com o valor do momento só de *spin*, que é 2,83 M.B. Sendo o estado fundamental ${}^3\text{A}_{2g}$, não é de esperar grande contribuição orbital para o momento magnético [27]. Contudo, prevê-se que sejam fracos os campos dos ligandos presentes, de tal maneira que a mistura do primeiro estado excitado, ${}^3\text{T}_{2g}$, pelo acoplamento *spin*-orbital, deve ser apreciável, não se podendo desprezar a contribuição do paramagnetismo independente da temperatura. Além desta correcção, ainda surge outra derivada do carácter covalente da ligação coordenada. As transições nos espectros de sólido assinaladas como ν_1 e registadas, respectivamente, a 8500, 9700 e 10 000 cm^{-1} , correspondem à subdivisão de ${}^3\text{T}_{2g}$ (${}^3\text{F}$) em simetria O_h , quando baixa para simetria D_{4h} . As transições assinaladas como ν_2 e registadas, respectivamente, a 15 000, 16 400 e 16 500 cm^{-1} provêm da subdivisão do estado ${}^3\text{T}_{1g}$ (${}^3\text{F}$). Em nenhum caso se observou a banda ν_3 , correspondente à transição ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P), possivelmente mascarada pela absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligando e pela absorção de transferência de carga.

Os compostos de estrutura pseudo-octaédrica polimérica, de fórmula empírica $[\text{Ni X}_2 \text{L}_2]_n$, apresentam resultados analíticos favoráveis à proporção 1 : 2 : 2, mas momentos magnéticos dentro dos limites aceites para compostos octaédricos.

Os espectros de sólido revelam a existência de três bandas, o que sugere uma estrutura octaédrica, envolvendo «pontes» de halogéneo ou pseudo-halogéneo.

Para o cálculo dos parâmetros do campo dos ligandos, Dq e β , recorreu-se às fórmulas já indicadas, que foram deduzidas para compostos rigorosamente octaédricos e tetraédricos. Como os compostos estudados não podiam ser, rigorosamente, T_d nem O_h , ao fazer esta aproximação os valores vêm afectados de erros.

Nos compostos tetraédricos de Co(II) verifica-se que uma grande contribuição orbital pode reflectir-se quer num valor elevado da susceptibilidade magnética quer num baixo valor para Dq. Ora no caso de $[\text{CoI}_2(3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ e de $[\text{CoI}_2(4\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ os valores de Dq são inferiores aos calculados para

compostos tetraédricos, o que está de acordo com os seus momentos magnéticos mais elevados. Mas no caso de $[\text{Co Br}_2(2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ aparece um valor para Dq anormalmente baixo que já não pode ter a mesma justificação. Os valores de B obtidos são da ordem de 65 a 80 % do valor para o ião livre, o que sugere a existência de uma sobreposição orbital apreciável [22]; contudo, verificam-se excepções para: $[\text{CoI}_2(2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$, $[\text{CoI}_2(3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$, $[\text{Co Br}_2(2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ e $[\text{CoI}_2(3\text{-BrC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$.

A intensidade das bandas espectrais para os complexos tetraédricos de Co(II) é devida, em grande parte, à covalência, representada pelo parâmetro nefelauxético β . Por este efeito de covalência, a densidade electrónica 3d deslocaliza-se para o ligando; logo, em média, há um aumento em distância entre os electrões do metal [23]. No caso dos complexos octaédricos de Co(II) o ajuste dos espectros aos parâmetros é sempre difícil porque:

- 1.º) o estado fundamental ${}^4\text{T}_1$ não é uma função linear de Dq;
- 2.º) surge sempre dúvida quanto à posição da transição para ${}^4\text{A}_2$.

Nos complexos pseudotetraédricos de Ni(II) foi possível verificar que a intensidade das bandas é muito maior do que nos compostos pseudo-octaédricos e que o valor de Dq para os isotiocianatocomplexos com a 3-ClC₅H₄N e 3-BrC₅H₄N, em simetria tetraédrica, é cerca de 4/9 do valor dos correspondentes compostos octaédricos [15].

Nos compostos pseudo-octaédricos monoméricos os baixos valores obtidos para B podem ser explicados por um aumento de ligação π , traduzindo uma redução proveniente da «covalência de simetria restrita» [28]. A partir do valor de B em $[\text{Ni(NCS)}_2(3\text{-BrC}_5\text{H}_4\text{N})_4]$ prevê-se um maior carácter covalente na ligação ligando \rightarrow metal do que nos outros complexos. Como 10Dq aumenta com a contribuição para a ligação metal \rightarrow ligando [29], prevê-se um aumento de sobreposição $d_\pi - p_\pi$ pela ordem: $\text{I}^- < \text{NCS}^-$.

Segundo SACCONI [15] a razão das frequências ν_2/ν_1 está compreendida entre 1,5 e 1,7 para compostos octaédricos, valores que se confirmam nos três compostos estudados.

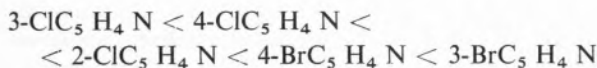
6 — CONCLUSÕES

Embora a validade das fórmulas de cálculo de Dq e β seja muito duvidosa, tentar-se-á tirar uma conclusão quanto a uma ordem de colocação dos ligandos moleculares numa série espectroquímica. Comparando os compostos pseudo-octaédricos monoméricos de Co(II) vem:



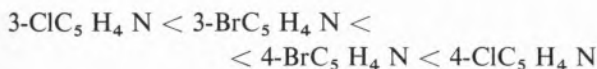
Resultado idêntico é obtido a partir dos compostos de Ni(II) pseudo-octaédricos monoméricos.

Comparando os compostos pseudotetraédricos de Co(II) vem:

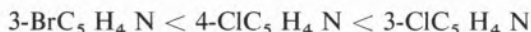


Contudo surge uma anomalia na ordem de colocação: se se considerar os cloro-complexos, vem: $2\text{-BrC}_5\text{H}_4\text{N} < 2\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N}$; mas, se se considerar os isotiocianato-complexos, a ordem é inversa.

Comparando os iodocomplexos pseudotetraédricos de Ni(II) a ordem será:



Tentando uma ordenação a partir dos isotiocianato-complexos, verifica-se que:



Logo, utilizando este método com valores determinados a partir de expressões que não se aplicam rigorosamente aos compostos estudados, não há possibilidade de se tirar qualquer conclusão válida, ficando em dúvida se tal provém do método de cálculo, do processo de atribuir energias às dife-

rentes transições, a partir das bandas espectrais, ou se é mesmo um facto que cada conjunto (M , X , L) constitui uma espécie com individualidade própria, insusceptível de permitir comparações válidas.

Estes problemas continuam em estudo no sentido de se ver a possibilidade de se chegar a alguma conclusão satisfatória.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Doutor João Cabral, director do Projecto de Investigação PQ/3, queremos manifestar a nossa gratidão pela orientação e por todo o auxílio e esclarecimentos prestados para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Adêlio Machado igualmente agradecemos toda a troca de impressões, a que sempre se dispôs.

Ao Instituto de Alta Cultura agradecemos a concessão de uma bolsa, permitindo a colaboração no Projecto de Investigação PQ/3, no âmbito do qual realizámos este trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CABRAL, J. O., *Anais Fac. Ciênc. Porto*, **47**, 25 (1964).
- [2] CABRAL, J. O. e MONTEIRO, M. T., *Rev. Port. Quím.*, **10**, 56 (1968).
- [3] CABRAL, J. O. e CABRAL, M. F., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 85 (1970).
- [4] BURGESS, J., *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1645 (1968).
- [5] GILL, N. S. e KINGDON, H. J., *Australian J. Chem.*, **19**, 2197 (1966).
- [6] MACWHINNIE, W. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2573 (1965).
- [7] BILLING, D. E. e UNDERHILL, A. E., *J. Chem. Soc.*, **A**, 29 (1968).
- [8] GRADDON, D. P., HENG, K. B. e WATTON, E. C., *Australian J. Chem.*, **12**, 121 (1968).
- [9] POSTMUS, C., FERRARO, J. R., QUATTROCHI, A., SHOBATAKE, K. e NAKAMOTO, K., *Inorg. Chem.*, **8**, 1851 (1969).
- [10] COTTON, R. e CANTERFORD, J. H., «Halides of the First Row Transitions Metals», Interscience, London, 1969.
- [11] SCHAEFFER, W. A., DORSEY, W. S., SKINNER, D. A. e CHRISTIAN, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5870 (1957).

- [12] CABRAL, J. O., LEITE, M. T. P. e CABRAL, M. F., Comunicação à XVI Conferência Internacional de Química de Coordenação, Dublin, 1974.
- [13] LEVER, A. B. P., «Inorganic Electronic Spectroscopy», Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.
- [14] LEVER, A. B. P., *Inorg. Chem.*, **4**, 763 (1965).
- [15] SACCONI, L., em «Transition Metal Chemistry», *Serv. Adv.*, **4**, 199 (1968).
- [16] BASOLO, F. e MATOUSH, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5663 (1953).
- [17] UNDERHILL, A. E. e BILLING, B. E., *Nature*, **210**, 834 (1966).
- [18] COTTON, F. A., «Progress in Inorganic Chemistry», Interscience, London, 1964.
- [19] TANABE, Y. e SUGANO, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
- [20] EILBECK, W. J., HOLMES, F. e UNDERHILL, A. E., *J. Chem. Soc., A*, 757 (1967).
- [21] LONG, G. J. e COFFEN, D. L., *Inorg. Chem.*, **13**, 270 (1974).
- [22] COTTON, F. A., GOODGAME, D. M. L. e GOODGAME, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4690 (1961).
- [23] MEEK, D. W., DRAGO, R. S. e PIPER, T. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1**, 285 (1962).
- [24] DICKINSON, R. C. e LONG, G. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1235 (1974).
- [25] PRETTI, C. e TOSI, G., *Can. J. Chem.*, **52**, 2021 (1974).
- [26] HIGGINSON, W. C., NYBURG, S. C. e WOOD, J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 433 (1964).
- [27] GOODGAME, D. M. L., GOODGAME, M. e WEEKS, M. J., *J. Chem. Soc.*, 5194 (1964).
- [28] LEVER, A. B. P., LEWIS, J. e NYHOLM, R. S., *J. Chem. Soc.*, 4761 (1964).
- [29] NELSON, S. M. e SHEPHERD, T. M., *Inorg. Chem.*, **4**, 813 (1965).

ABSTRACT

The preparation and characterization of forty five complexes of the types $[MX_2L_2]$, $[MX_2L_4]$ and $[MX_2L_2]_n$ (where: $M = Co(II)$ and $Ni(II)$; $X = Cl^-$, Br^- , I^- and SCN^- ; $L = 2-$, $3-$ and $4-ClC_5H_4N$ and $2-$, $3-$ and $4-BrC_5H_4N$) has been described. Eighteen of these complexes are supposed to be new. From the experimental results and the differences between properties of these complexes their stereochemistries have been suggested. A tentative comparison between the molecular ligands has also been made.

VICTOR M. S. GIL*

CARLOS F. G. C. GERALDES**

Laboratório Químico
Universidade de Coimbra
Portugal



USES AND MISUSES OF HYBRID ORBITALS

A detailed critical appraisal is made of the concept of hybridization of atomic orbitals, emphasizing some of its uses and mainly its misuses.

1 — INTRODUCTION

Since its introduction by Pauling in 1931, the hybridization of atomic orbitals (AO's) has been one of the most attractive and popular concepts of valence theory. Its usefulness is undeniable; however, much of the importance often given to hybrid orbitals is based on wrong reasons. In fact, hybridization has often been thought to explain some molecular properties which, rigorously, it cannot explain, not even qualitatively. Such misunderstandings have probably their origin in some early writings and applications of the subject; these were intimately connected with the localized valence bond model and were sometimes too brief and enthusiastic not to be misleading. In particular, it was not made sufficiently clear that it is only because of the approximation of localized functions that hybridization seems to explain molecular properties. More recently, perhaps merely careless language has also done much to disseminate the misinterpretation and misapplication of the hybridization concept.

In this connection, a survey of books, reviews and even of some research articles of the last years is revealing. A number of varied instances of misunderstanding and of misleading statements about hybridization is found; in some cases, a more or less vivid awareness of the matter becomes apparent. At the basic textbook or basic review level, the following attitudes can be found:

- a) almost no reference to hybrid orbitals and avoidance of discussion of those properties which have been traditionally misinterpreted in terms of hybridization (e.g. molecular geometry);
- b) discussion of such properties exclusively in terms of other models (e.g. the valence electron-pair repulsion model for molecular geometry);
- c) full discussion in terms of hybrids indulging in the old errors and misleading graphical representations (*viz.* «geometry cannot be explained by 2s and 2p orbitals but by hybrids of s and p»), at most followed, at the end, by laconical and hopefully redeeming warning sentences saying that «that was just a model (others do exist)», «hybridization has

* Present address: University of Aveiro, Portugal.

** Present temporary address: Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford, England.

no physical bearing», etc., or simply, that «there are approximations involved and things should not be taken too literally»;

d) establishment of empirical correlations between molecular properties and hybrid orbital parameters defined by some criterion (e.g. the maximum overlap criterion) which have some predictive value but are wisely not explicitly presented as providing an explanation of such properties;

e) recognition that hybridization cannot explain properties (molecular geometry, for example) and only matters if one wants to keep the concept of electron-pair bond, but lacking a full critical discussion of the problem or being even followed by applications where that conclusion seems to be forgotten.

We thus felt it might be useful to make a detailed critical appraisal of the concept of hybridization, emphasizing some of its uses but mainly its misuses.

2—A FIRST CASE OF HYBRID ORBITALS

Although the term is traditionally reserved for linear combinations of AO's which have different l quantum numbers, a first case of hybridization may be provided simply by the familiar p_x and p_y orbitals of the hydrogen atom. As is well known, these orbitals (real functions) are combinations of the imaginary functions p_{+1} and p_{-1} corresponding to the magnetic quantum numbers $m_l = +1$ and $m_l = -1$, respectively,

$$p_x = (p_{+1} + p_{-1})/\sqrt{2} \quad (1)$$

$$p_y = -i(p_{+1} - p_{-1})/\sqrt{2} \quad (2)$$

The p_{+1} and p_{-1} functions arise directly from solving the Schrödinger equation and are, simultaneously, eigenfunctions of the operators H , M^2 and M_z , H being the usual Hamiltonian (Kinetic energy operator plus the electrostatic potential energy operator), M the orbital angular momentum operator and M_z the z -component of M . Since p_{+1} and p_{-1} are degenerate eigenfunctions of H and M^2 , their linear combinations p_x and p_y are

also eigenfunctions of those operators, with the same eigenvalue (a basic theorem of Quantum Mechanics). In particular, it is easily found that the sum of the probability density functions p_x^2 and p_y^2 equals the corresponding sum for p_{+1} and p_{-1} :

$$p_x^2 + p_y^2 = p_{+1}^* p_{+1} + p_{-1}^* p_{-1} \quad (3)$$

As p_{+1} and p_{-1} are not degenerate with respect to M_z , p_x and p_y are not eigenfunctions of M_z . Therefore, p_x and p_y can only be used when dealing with the energy associated to H or the orbital angular momentum and with properties directly related to these. For quantities involving any component of M , the imaginary functions must be used. The same, of course, applies to d and f orbitals.

It has been assumed so far that the interaction between the orbital and spin angular momenta (spin-orbit coupling) is zero. Although this is small for H and can be neglected for many purposes, it is not rigorously zero. For atoms of higher atomic number it is more important. As a consequence, the introduction of spin-orbitals is required, *viz.* $p_{+1} \alpha$, $p_{+1} \beta$, $p_0 \alpha$, $p_0 \beta$, $p_{-1} \alpha$, $p_{-1} \beta$ for the p^1 configuration. Two energy levels appear (more for a larger number of electrons) associated with different total angular momenta (quantum numbers $J = 1/2$, $J = 3/2$), and some of the eigenfunctions become linear combinations of the spin-orbitals corresponding to p_0 and p_{+1} or p_0 and p_{-1} . Thus, the hybrid orbitals p_x and p_y , or the corresponding spin-orbitals, are not eigenfunctions of the Hamiltonian containing the spin-orbit coupling term. Nevertheless, they may be used in one common case: the electron distribution of an isolated atom. For a p^1 configuration, for example, this is given by (irrespective of the energy level considered)

$$\begin{aligned} \rho &= (p_{+1}^* p_{+1} + p_0^* p_0 + p_{-1}^* p_{-1})/3 = \\ &= (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/3 \end{aligned} \quad (4)$$

With respect to open-shell polyelectronic atoms, again p_{+1} and p_{-1} (SCF orbitals) and not p_x and p_y must, in general, be used in the construction of the wavefunction, even in the absence of spin-orbit

coupling. But, again, the total electron distribution may be expressed in terms of the hybrid orbitals. For a p^n configuration, for example (irrespective of the term or level considered),

$$\rho = n(p_{+1}^* p_{+1} + p_0^* p_0 + p_{-1}^* p_{-1})/3 = \\ = n(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/3 \quad (5)$$

For closed-shell configurations (which have zero orbital, spin and total angular momenta) there is only one wavefunction. This is a simultaneous eigenfunction of the Hartree-Fock Hamiltonian and of M^2 , M_z , S^2 , S_z , J^2 , J_z (S and J being the spin and total angular momenta). It can be given as a Slater determinant. For Ne, for example, with the configuration $1s^2, 2s^2, 2p^6$, one has

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} 1s \ (1) & 1s \ (2) & \dots & 1s \ (10) \\ \bar{1s} \ (1) & \bar{1s} \ (2) & \dots & \bar{1s} \ (10) \\ 2s \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ \bar{2s} \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ 2p_0 \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ \bar{2p}_0 \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ 2p_{+1} \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ \bar{2p}_{+1} \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ 2p_{-1} \ (1) & \dots & \dots & \dots \\ \bar{2p}_{-1} \ (1) & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (6)$$

where $1s$ stands for φ_{1s} associated with spin α , $\bar{1s}$ for φ_{1s} associated to spin β , etc. Now, by considering two well known properties of determinants — a determinant is invariant upon replacement of a row (or column) by a linear combination of it with others, and the product of a determinant and a numerical factor is a determinant obtained from the first by multiplying one line (or column) by that factor — one can see that Ψ remains the same when in the last four rows p_{+1} and p_{-1} are replaced by p_x and p_y . In closed shell atoms, therefore, it is permissible to use p_x , p_y and p_z AO's. In some cases this is a convenience. For example, the total electron density for Ne is now given directly in the form

$$\rho = 2(\varphi_{1s}^2 + \varphi_{2s}^2 + \varphi_{2p_x}^2 + \varphi_{2p_y}^2 + \varphi_{2p_z}^2) \quad (7)$$

instead of the form

$$\rho = 2(\varphi_{1s}^2 + \varphi_{2s}^2 + \varphi_{2p_{+1}}^* \varphi_{2p_{+1}} + \\ + \varphi_{2p_{-1}}^* \varphi_{2p_{-1}} + \varphi_{2p_z}^2) \quad (8)$$

which reduces to (7) when using (3). In other cases, final results come more directly when using (6); for instance, when showing that the expectation value of M_z for $\Psi - \int \Psi^* M_z \Psi \, dv$ — is zero.

This discussion can be easily extended to the definition of other hybrid orbitals in mono- and poly-electronic atoms.

3 — OTHER HYBRID ORBITALS IN MONOELECTRONIC ATOMS

For monoelectronic atoms, when neglecting spin-orbit coupling, the ns , np , nd , etc. orbitals are all associated with the same energy, that is, they are degenerate eigenfunctions of an Hamiltonian having no spin-orbit terms. Therefore, any linear combination of these orbitals is also an eigenfunction of H . The set of pure AO's, directly obtained from the Schrödinger equation, may thus be replaced by any of an infinite number of orthonormal sets derived from the former by linearly combining two or more pure AO's. For example, for $n = 2$, we may replace the original set $2s, 2p_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0$ or the real functions $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ by sets including the usual hybrid orbitals sp, sp^2 and sp^3 or, indeed, less familiar sp^u orbitals with $u \neq 1, 2, 3$:

- a) $sp_{(1)}, sp_{(2)}, p_y, p_z$
 - b) $sp^2_{(1)}, sp^2_{(2)}, sp^2_{(3)}, p_z$
 - c) $sp^3_{(1)}, sp^3_{(2)}, sp^3_{(3)}, sp^3_{(4)}$
 - d) $sp^4, sp^{0,25}, p_y, p_z$
- etc. (9)

* Electron correlation, which could in principle be included by mixing this configuration with excited configurations, is being neglected.

where

$$\begin{aligned}
 sp_{(1)} &= (s + p_x)/\sqrt{2} \\
 sp_{(2)} &= (s - p_x)/\sqrt{2} \\
 sp^2_{(1)} &= (s + \sqrt{2} p_x)/\sqrt{3} \\
 sp^2_{(2)} &= (s/\sqrt{3} - p_x/\sqrt{6} + p_y/\sqrt{2}) \\
 sp^2_{(3)} &= (s/\sqrt{3} - p_x/\sqrt{6} - p_y/\sqrt{2}) \\
 sp^3_{(1)} &= (s + \sqrt{3} p_x)/2 \\
 sp^3_{(2)} &= (s/2 - p_x/2\sqrt{3} + \sqrt{2} p_y/\sqrt{3}) \\
 sp^3_{(3)} &= (s/2 - p_x/2\sqrt{3} - p_y/\sqrt{6} + p_z/\sqrt{2}) \\
 sp^3_{(4)} &= (s/2 - p_x/2\sqrt{3} - p_y/\sqrt{6} + p_z/\sqrt{2}) \\
 sp^4 &= (s + 2p_x)/\sqrt{5} \\
 sp^{0.25} &= (2s - p_x)/\sqrt{5}
 \end{aligned} \tag{10}$$

The main difference between *d*) and *a*), *b*) or *c*) is that the hybrid orbitals are not equivalent in case *d*), but it is as good a set as any other. The energy corresponding to $n = 2$ is always given by $E = \int \varphi_i H \varphi_i dv$ (note that $\varphi_i^* = \varphi_i$ because φ_i is real) whichever orbital φ_i is used. Also, the electron distribution for $n = 2$ is always given by

$$\begin{aligned}
 \theta^2 &= \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \varphi_i^2 = \\
 &= (\varphi_{2s}^2 + \varphi_{2p_x}^2 + \varphi_{2p_y}^2 + \varphi_{2p_z}^2)/4
 \end{aligned} \tag{11}$$

where φ_i stands for any of the four AO's of any set. These various sets of four orbitals are equivalent as long as one is dealing with properties associated with the spin-free Hamiltonian. This is no longer so when the properties involve, for example, the orbital angular momentum, because $2s$, $2p_x$, $2p_y$ and $2p_z$ are not all degenerate eigenfunctions of M^2 . The same of course happens (cf. section 2) when spin-orbit or other finer interactions (e.g. electron-nuclear spin interactions) are considered in H .

4 — OTHER HYBRID ORBITALS IN POLYELECTRONIC ATOMS

The discussion in 2 about the definition of p_x and p_y AO's in closed-shell atoms described by a Slater determinant applies equally well to the definition of hybrid orbitals involving s, p, d , etc. orbitals even when these correspond to different principal quantum numbers. This is not based on energy degeneracy (because even ns , np , nd orbitals are non-degenerate) but on the definition of the many-electron wavefunction for a closed-shell atom in terms of a Slater determinant.

For example, for Ne the $2s$ and $2p$ AO's may then be replaced by one of an infinite number of sets of 4 AO's of which 2, 3 or 4 are hybrid orbitals of $2s$ and $2p$. In contrast to the mono-electronic atom case, this is now permissible whichever property or operator is in question, because the wavefunction Ψ (which is the function used in the calculation of the expectation value of an operator) is not altered by any unitary transformation of the filled AO's, i.e. by a substitution of filled AO's by an orthonormal set derived from those by linear combinations.

Thus, providing the orbital concept and a single configuration described by a Slater determinant are assumed valid (neglect of electron correlation in the most common definition), we may talk of «filled» $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ AO's for the ground state of Ne, or alternatively of $1s$, $2sp^2_{(1)}$, $2sp^2_{(2)}$, $2sp^2_{(3)}$, $2p_z$ AO's or $1s$, $2sp^4$, $2sp^{0.25}$, $2p_y$, $2p_z$, etc. or, indeed, involve hybrids formed from $1s$ and $2s$ AO's, or $1s$ and $2p$ AO's.

It may be argued, however, that whereas one may refer to the energy of an s or p orbital, it is not strictly correct to talk of the energy of an sp^u hybrid orbital. This is because only the canonical Hartree-Fock orbitals are eigenfunctions of a hamiltonian; in the case of an hybrid orbital derived from those, one should refer to the expectation value (having the units of an energy) of the hamiltonian operator for such orbital.

For open-shell configurations, the question is more complex than in closed-shell atoms. Firstly, p_{+1} and p_{-1} , say, must be in general used and not p_x and p_y . Also, some states are given by multi-determinantal functions. It is true that in any of such determinants (filled) spin-orbitals can again be lin-

early combined without changing the value of Ψ , but, in general, this does not lead, for second-row atoms say, to the usual hybrids of s and p having a spin function α or β associated to them. There are, however, special situations when usual hybrids may appear. That is the case of the $m_j = m_s = \pm 2$ states for the 5S term belonging to the excited configuration of carbon $2s^1, 2p^3$. The corresponding wavefunctions are just one determinant because one electron is allocated to each valence orbital with a given spin, α for $m_s = +2$, β for $m_s = -2$. The situation is then similar to that discussed for Ne above. Symbolically,

$$\begin{aligned} 2s(\downarrow), 2p_x(\downarrow), 2p_y(\downarrow), 2p_z(\downarrow) &\equiv \\ &\equiv 2sp^3(1)(\downarrow), 2sp^3(2)(\downarrow), 2sp^3(3)(\downarrow), 2sp^3(4)(\downarrow) \equiv \\ &\equiv 2sp_x(1)(\downarrow), 2sp_x(2)(\downarrow), 2p_y(\downarrow), 2p_z(\downarrow) \equiv \\ &\equiv \text{etc.} \end{aligned}$$

Although Ψ for closed-shell atoms and for some open-shell situations is not altered by replacing the set of canonical atomic orbitals by orthonormal hybrid orbitals, there are cases when the pure atomic orbitals must be used, and others when hybrid orbitals are more useful. For example, the latter may provide a more straightforward way to study correlation in atoms. The former are, however, those to use if an approximate measure is wanted of ionization potentials in terms of orbital energies (Koopman's theorem); for example, the first ionization potential of Ne is closer to the energy (in absolute value) of the corresponding Hartree-Fock $2p$ atomic orbitals, than to the expectation value of H for a $2sp^3$ function. Clearly, if one compares the total energy of Ne and of Ne^+ to get the ionization potential, it makes no difference at all whether pure or hybrid orbitals are assumed for Ne.

5 — HYBRID ORBITALS IN MOLECULES

As is well known, electronic wavefunctions for molecules can be defined using either of the two approaches: the molecular orbital or the valence-bond theories.

5.1 — MOLECULAR ORBITAL THEORY

In this case, the functions Ψ can be given by Slater determinants just as for atoms, except that atomic spin-orbitals are replaced by molecular spin-orbitals. To keep the orbital concept and single configuration functions in closed-shell polyelectronic molecules means that, again, electron correlation (as more usually defined) is neglected. A simple way of defining molecular orbitals is by linear combination of the (eventually modified) atomic orbitals of the intervening atoms:

$$\Phi = \sum_{\mu} c_{\mu} \varphi_{\mu} \quad (12)$$

the coefficients c_{μ} being determined according to the variation theorem. It is then clearly equivalent to use a set of pure atomic orbitals φ_{μ} or any linear combinations of these, i.e. hybrid orbitals: the resulting molecular orbitals Φ will be just the same, as will the wavefunction Ψ . This is true even if the hybrid orbitals associated with each atom are non-orthogonal. It is of course necessary that no new approximations are made in the derivation of Φ . For example, overlap integrals must be either simultaneously neglected or kept in the calculations of Φ from pure or hybrid atomic orbitals; also, long-range resonance integrals must not be considered in one and ignored in the other calculation. If, for instance, one chooses hybrids thought appropriate for the definition of MO's which are almost entirely localized in each formal bond and then constructs bonding and anti-bonding MO's just by adding and subtracting such hybrid functions (eventually differently weighted), the resulting set of MO's is necessarily different from that obtained from a fully delocalized treatment using either the pure or the hybrid orbitals as basis. For some purposes the differences are very important. Another risk is that, by ignoring residual delocalization contributions in quasi-localized MO's, one gives the impression that the functions Φ or Ψ , hence the molecular properties, depend on hybridization.

Rigorously, if one is interested in quasi-localized MO's, what must be done is to linearly combine the components of the original set of fully delocalized MO's (at any level of approximation) in the

appropriate manner, without affecting the wavefunction Ψ , in the same way as hybrid AO's can be defined for polyelectronic atoms on basis of the determinantal form of the wavefunctions. The new MO's, which may be written in terms of hybrid AO's, will lead to expectation values of the H operator different from the original ones, but Ψ and the corresponding *total* energy remain the same. These quasi-localized MO's enable one, in a more straightforward way, to understand several properties usually associated with the formal bonds or lone-pairs, such as bond energies or electric dipole moments; they are also more useful as a starting point in correlation studies. On the other hand, the delocalized or original MO's are to be preferred if one wants to use orbital energies as an approximation for ionization potentials (Koopman's theorem); that is the case, for example, of the σ and π MO's in ethylene when comparing with the equivalent description in terms of $\sigma\pi$ hybrid MO's (bent MO's for the C = C fragment). The situation is identical to that found with the non-hybridized orbitals of polyelectronic atoms. It must, however, be always kept in mind that even when the least delocalized MO's are used to successfully rationalize some properties, one should never take that specific hybridization is the reason for the observed properties.

5.2 — VALENCE-BOND THEORY

In conventional valence-bond theory, the molecular electronic wavefunction is given as a linear combination of functions which describe chemical bond structures (resonance):

$$\Psi = \sum_{\mu} a_{\mu} \chi_{\mu} \quad (13)$$

The coefficients a_{μ} are determined by the variation principle. The functions χ_{μ} are algebraic sums of Slater-type determinants involving the atomic orbitals whose electrons (with antiparallel spins) are formally bonded or coupled together in lone-pairs in each structure. Providing all (independent) structures are taken into account, that is, providing full delocalization is allowed for, then the wavefunction Ψ does not depend on whether pure atomic

orbitals or any set of hybrids derived from those are used in the construction of the functions χ_{μ} . The situation is the same as for the molecular orbital approach, as should be expected. Only, because to find Ψ in a fully delocalized VB manner has been usually a lot more difficult than to derive Ψ from a fully delocalized MO approach, more often the VB method has been taken at the localized bond approximation. In such circumstances, by considering only the more stable (hence the more contributory VB structures) that is those which assume electron-pair bonds only between the bonded atoms in the orthodox Lewis structures, Ψ and molecular properties appear to depend on the hybridization of the intervening atoms. Even if hybrids are known which lead to the most localized VB functions, the neglect of the smaller contributions of functions χ_{μ} associated with the less orthodox structures, i.e. the neglect of residual delocalization, may be acceptable for some (not necessarily all) purposes but it implies a risk of giving the impression that molecular properties depend on hybridization.

6 — HYBRIDIZATION OF ATOMIC ORBITALS, A SECONDARY CONCEPT

We have thus seen that no atomic or molecular property, whatsoever, can truly be explained by invoking special hybrid orbitals. Accordingly, sentences like «hybridization is just a mathematical device, a fiction, a mere mathematical concept», should be taken not only to mean that hybridization is not a real phenomenon that may happen to atoms, but also that no property can be due to special hybridization. It may be argued that linear combinations of VB resonant structures or of atomic orbitals to define MO's are not real things, either; they are also mathematical concepts. In fact, an orbital is only a concept too, a mathematical function. But, there is an important difference. That is, whereas calculated wavefunctions and properties depend on the nature of the orbitals assumed as basis, they do not depend on the type of hybrids constructed from those same orbitals. Hybridization brings nothing new. We may perhaps refer to orbital as a primary concept and to hybridization as a secondary concept.

Failure to recognize this has led to many misinterpretations which have resulted in the conviction that one knows the answer to problems which are in fact much more complicated than they seem to be.

That is not meant to say that correlations between molecular properties and hybrid orbitals defined by some criterion are not of interest. They may have at least some predictive value. But they should never be taken as conveying the idea that some «hybridization state» is the cause of certain observed properties.

7 — WHICH HYBRIDS?

It is now clear that, if one is prepared to do a completely delocalized calculation, it is immaterial which hybridization, if any, of the original atomic orbitals is taken. But, if an approximate presentation or calculation is required which neglects residual delocalization features, then the most localized MO or VB functions should of course be used. For example, if a picture of the electronic structure of CO is wanted in terms of MO's, two of which are localized on each atom (lone-pair orbitals), then necessarily the four hybrids of s and p (two for C, two for O) are all different: the lone-pair on O will have predominant s-character, consequently the hybrid used to define the σ bonding (and anti-bonding) MO will have essentially p-character, whereas the difference is qualitatively similar for the hybrids of C but not so marked. This is because the 2s orbital is lower in energy than the 2p, the difference being more pronounced for O than for C. Another example. The calculation of a coupling constant between a proton spin and a ^{13}C nuclear spin, for directly bonded nuclei, by a localized bond approach must necessarily use the most localized MO or VB functions. Even so, residual delocalization can be important for such purpose [9].

A crude approximation to the hybrids of second-row atoms which lead to the most localized functions is provided by the familiar sp^{u-1} orbitals, u being the coordination number of the atom being considered. For example, sp^3 for C in CH_4 , sp^2 for C_2H_4 , sp for C_2H_2 .

A generally better approach, especially in the case of hydrocarbons, is the maximum overlap crite-

tion [1]. Essentially, in the traditional maximum overlap method, orthonormal hybrids are constructed subject to the condition of maximum overlap in each bond. The localized molecular orbitals or the valence-bond function corresponding to the formal bond structure defined from such hybrids then approach minimum energy, *providing* the difference of energy associated to the pure orbitals (namely 2s and 2p) is not appreciable. The corresponding residual delocalization also approaches a minimum, the errors involved in neglecting it being, accordingly, (in principle) smaller. But it must be noted that the difference between the energies of the orbitals being hybridized must be small. Otherwise the criterion does not necessarily lead to minimum expectation values of the hamiltonian for the localized functions. Even for Li_2 , where the 2p — 2s energy difference is comparatively small, the maximum overlap (Slater) hybrids are approximately $sp^{0.5}$ whereas those that give localized bonding MO or VB functions approaching minimum energy have appreciably less p-content; they are approximately $sp^{0.1}$ [2]. In any case, it is again emphasized that maximum overlap hybrids or, indeed, any «better» hybrids do not produce stronger bonds. They may produce *localized* functions approaching even the lowest energy (for the basis atomic functions used), but the calculated molecular electronic wavefunction and energy and the calculated bond strengths, based on corresponding complete delocalization treatments, are not affected.

8 — SOME CASES OF MISAPPLICATION OF THE HYBRIDIZATION CONCEPT

We shall now recall some examples of misuses of hybrid orbitals. These are due not only to the misconception already discussed in the previous sections, but also to some confusion concerning the so called valence state of atoms, or simply to the tendency to take schematic drawings of hybrid orbitals too literally.

For example, it is sometimes suggested that the tetrahedral valence state of carbon in methane corresponds to a tetrahedral concentration of electrons, that is, to increased electron population around axes making angles of $109^\circ 28'$; and that, consequently, it is a state different (of higher energy) from

those corresponding to the 5S term of a s^1, p^3 configuration; accordingly, it would not be a spectroscopic state at all, but it could be thought of as arising from the effect of a set of approaching H atoms in the tetrahedral directions. It is thus ignored (or, at least, the impression is given) that:

- a) the assembly of the 4 sp^3 hybrid orbitals is spherically symmetrical, and, since they must be equally populated, the electron distribution around the nucleus C is spherical; if one wants the so called tetrahedral concentration of charge, then the sp^3 orbitals are not adequate for such purpose;
- b) exactly the same spherical distribution of charge is presented by the set of 5 degenerate states belonging to 5S ;
- c) two components of this term ($m_s = \pm 2$) can be described equally well in terms of s and p orbitals, or sp^3 , or indeed other hybrid orbitals.

Moreover, it ought to be always kept in mind that the search for the most favourable valence state *within a given set of orbitals* has no meaning in a fully delocalized valence-bond scheme; it only matters for calculations which assume further approximations, namely with respect to the neglect of some resonant structures. For intra-atomic correlation corrections to a molecular electronic wavefunction, the valence state is, in fact, defined «a posteriori» by the part of the VB wavefunction (at any level of approximation) that is associated to a given atom, if all the other atoms are considered to be removed to infinite distance without altering the form of the wavefunction [2]. Hence, the valence state will not be the same for a perfect-pairing wavefunction and for a more or less complete calculation; it will depend on the model employed. This should not be taken as meaning that the valence state is not a useful concept; in fact, insofar as it is expressed by a combination of spectroscopic terms, it allows the part of the molecular energy which is the energy of the atoms to be empirically accounted for.

8.1 — HYBRIDIZATION AND MOLECULAR GEOMETRY

Familiar sentences such as «orbital hybridization is well known to have a marked effect on bond angles», «the shape of a molecule is largely deter-

mined by the hybridization of its heavy atoms», «the free atom orbitals s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} and d_{z^2} when used for an approximate description of electrons in a molecule cannot account for the characteristic valence angles, but linear combinations of them can», «methane has a tetrahedral structure because the carbon atom is sp^3 hybridized», are rather unfortunate for they wrongly suggest that hybridization is the cause or one of the causes of molecular shapes. On the contrary, as we have seen, in the cases when one feels that it is convenient (though not necessary) to refer to hybrid orbitals, then the hybridization usually most adequate — that most appropriate to the construction of quasi-localized molecular orbitals or valence-bond functions — is in fact, in part, a *consequence* of molecular geometry (which in turn originates from the properties of electrons and nuclei in atoms). Recognizing that molecular shapes cannot be explained by hybridization, correct sentences would be, for example, «since methane is tetrahedral, one may choose sp^3 orbitals to define in a simple manner, crude approximations to those most localized MO or VB functions in terms of which the most correct molecular wavefunctions may be written». It is noted that the sp^3 orbitals do not lead to the most correct most localized functions. The simple manner referred to above is the sum and difference of each sp^3 orbital and the hydrogen 1s orbital to which it points, in the MO model, or the construction of a Heitler-London function from those orbitals, for the VB model. Similarly, another example would be: «since $Cr(NH_3)_6^{3+}$ is octahedral the $d^2 sp^3$ hybrid set for chromium(III) is appropriate to the construction of approximate almost localized VB functions associated to coordinate covalent metal-ligand bonds».

Regarding bond lengths, it is not correct to say, for example, that the CC bond length in acetylene is smaller than in ethane (in part) *because* sp hybrids leading to greater overlap are involved in the first case and sp^3 orbitals in the latter. A shorter bond length (real property) and hybrids (a secondary concept) of higher s-character for better localized functions are, in this case, both related to the same real feature: the coordination number of the carbon atoms.

Molecular geometry and hybridization (defined by some criterion) can of course be correlated but not

in a cause-effect relationship. For example, the observed decrease of bond angles on going from CH_4 to NH_3 and H_2O can be *partially interpreted* in terms of an increase of the energy difference for 2p and 2s orbitals on increasing the nuclear charge of the heavy atom C, N, O. This increased difference implies, on the other hand, that more s-character is devoted to the hybrid orbitals that approximate the most localized non-bonding MO's in NH_3 and H_2O than to the hybrid orbital serving to define the approximate bonding MO's almost localized on each X-H bond. These latter hybrids having more p-character in NH_3 and H_2O than in CH_4 have axes making angles smaller than those corresponding to sp^3 hybrids. Thus bond angles and the so defined «inter-orbital» angles vary in the same sense, and this can be partly interpreted in terms of the same atomic features: the more pronounced stability of the 2s orbital with respect to the 2p orbitals on passing from C to N and from N to O. Similarly, changes of bond lengths may be correlated with the nature of the hybrids defined by some criterion. For example, the CC bond length in hydrocarbons is found to decrease by 0.04 Å when, in $\text{sp}^u - \text{sp}^v$ bonds, u or v changes by one, u and v being 1, 2 or 3 according to the coordination number of the C atoms [1]. Analogously, a linear relationship is known between CC bond lengths and the bond overlap integrals between hybrids defined by the maximum overlap method [1].

Regarding the effect of substituents on geometry changes, these are also often explained on the basis of hybridization changes. It is common to find statements like «a substituent causes rehybridization of the bonded atom which therefore contributes to a change of shape of the molecule». It is then implied or even explicitly stated that «transfer of s-character from one bond to the others is such as to minimize the molecular energy». In this manner, again, changes of hybridization appear as a real phenomenon or corresponding to one. A more correct attitude on this question would be perhaps as follows. Take CH_4 for example and let one of the H atoms (H_i) become more electronegative. The geometry for which the molecular energy is minimum has then changed; calculations and experience seem to indicate that the $\text{H}_i\text{C H}_j$ bond angles, with $i, j \neq 1$, would increase. The hybrids appropriate

to an approximate localized bond description would also have changed even if no shape change occurred; the corresponding $\text{H}_i\text{C H}_j$ «inter-orbital angles» would also increase, in accordance with the rule that «p-character is concentrated in the hybrid pointing to the electronegative atom» [3]. Again, the changes of bond angles and of the above defined «inter-orbital angles» are independent manifestations, one real the other artificial, of the increased σ -inductive effect (-I) of the substituent. Both types of angles may be correlated, and indeed it is no surprise that they vary in the same sense in the simple example given. Such correlations may of course be of interest and of predictive value, but no causal relation should be implied by them. Also, in general cases, account must be taken of other factors determining bond angles and the appropriate hybrid orbitals. Analogous considerations may be made with respect to the effect of substituents on bond lengths.

8.2 — HYBRIDIZATION AND «BENT» BONDS

One way of defining a «bent» bond X-Y is to say that bond bending occurs whenever the internuclear axis is not a symmetry axis for the electron cloud associated with the X-Y bond. Some authors consider a bond as bent even in the case of a cylindrically symmetric X-Y electron cloud, providing the line passing through the maximum electron density is not the X-Y nuclear line [4]; this is the case of the molecule N_2 . However the first definition is more common. Thus, in general, a X-Y bond will be more or less bent unless the X-Y nuclear line direction is a symmetry axis of the whole molecule; the bonds in H_2O will therefore be bent, as well as the C-Cl bonds in CHCl_3 but not the CH bond. Specially for X-H bonds, the angles of bending may be defined by the internuclear line and the tangents to the line of maximum electron density at the nuclear positions.

Experimental evidence on bent bonds may be obtained, for example, from x-ray diffraction studies. Sometimes these results are not correctly used. In particular, it ought not be forgotten that it is the *total* electron density map and not the *difference* electron density map of a molecule that matters for

the purpose of finding bending. For example, the maxima for the CC regions in the difference density map of cyclopropane derivatives would suggest a bending angle of *ca.* 20° [5], whereas the total electron density maxima are appreciably nearer to the CC bond axes.

From the theoretical point of view, bent bonds are usually defined on the basis of localized bonding MO's or VB functions, both involving hybrid orbitals. These hybrids must of course be then those appropriate to the construction of the most localized functions. Even so, however, there are two points that are often ignored:

- a) the contribution of residual delocalization for calculating electron densities; and, more important,
- b) the contribution of other bonding MO's «localized» on other bonds for the electron density in a given X-Y bond.

If b) is ignored, then one will be discussing bent localized MO's and not bent bonds. There has been some confusion on this matter. This is clearly the case of cyclopropane. Several studies exist on this molecule and its strain usually associated to bending of CC bonds; this is interpreted in terms of C hybrids defined by some appropriate criterion such as, for example, the maximum overlap method, the interorbital angle being then *ca.* 100° which corresponds to a bending of *ca.* 20°. However, if one considers that the electron density in the region of the CC bonds is not only due to the corresponding localized bonding MO, as familiar graphical representations suggest, but has a great contribution of other occupied MO's, then the lines of maximum electron density become much closer to the CC bond axes. This we have found to be so with simple approximate MO's defined from maximum overlap hybrids and it is also true with SCF MO's [6]. Such a conclusion is in agreement with the total electron density maps and with the fact that the CC bond length is unexpectedly small for the reduced overlap of the C hybrids as compared to ethane.

In any case, however, it cannot be said that bent bonds arise because of special hybridization features. They are (if hybridization is invoked at all) in part simultaneous consequences of the same factors, namely molecular geometry.

8.3 — ELECTRONEGATIVITY, PROTON ACIDITIES, PROTON CHEMICAL SHIFTS, DIPOLE MOMENTS

Since the energy of a 2s atomic orbital is smaller than that of a 2p orbital for the same atom, the following type of reasoning is common: «Since the C atom hybrids have more s-character in C₂H₂ (sp hybridization) than in C₂H₆ (sp³ hybridization), the C atoms in the former are more electronegative, C₂H₂ is more acidic, the corresponding proton magnetic shielding constant tends to be smaller (there are other effects), the dipole moment for the CH bond in C₂H₂ is larger in the sense C-H⁺». This is incorrect inasmuch as it again suggests that special hybridization is the cause of the observed facts. Hybrids (in localized MO's) may be invoked but only as a convenient means of interpretation, and eventually useful correlations established of dipole moments, pK's and chemical shifts with s-characters of hybrid orbitals [1].

Similarly, the variable strength of bases should not be attributed to the amount of s-character in lone-pairs. Thus, if pyridine is less basic than NH₃, this is not because the N lone pair has less s-character in the latter; it has proximately to do with the coordination number of the N atom.

Regarding dipole moments, CO is a good example. It is almost non-polar (indeed slightly polar in the sense ⁻C-O⁺) in spite of the difference of electronegativities of C and O, not because of specific hybridization of C and O but partly in relation with the energy difference for the 2p and 2s orbitals, greater for O than for C. It is this same feature that requires, in a almost localized MO scheme, the non-bonding MO almost localized on C to have more p-character than that localized on O. This is sometimes offered as an ultimate explanation of the dipole moment in CO; it should be taken rather as a useful means of interpretation.

8.4 — BOND ENERGIES AND FORCE CONSTANTS

Analogous considerations may be made about hybridization and bond energies or vibrational stretching frequencies, it being possible to establish correlations, but not causal relationships, between hybrid orbitals and those properties. Thus, in gen-

eral, larger s-orbital participation in the overlapping hybrids appropriate to a localized MO or VB scheme implies larger overlaps and correspond to stronger bonds and bond stretching modes at higher frequencies [1].

8.5 — $^{13}\text{C-H}$ AND RELATED NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS

The coupling constants J_{CH} between directly bonded ^{13}C and ^1H nuclei in the simple hydrocarbons are found to be almost exactly proportional to the inverse of the carbon coordination number n : $J_{\text{CH}} \simeq \simeq 500/n$ Hz [7,8]. The first attempts to explain this observation led to a theoretical proportionality relationship of J_{CH} to the s-character of carbon hybrid orbitals; in the particular case of the simple hydrocarbons, these would be the familiar sp^{n-1} orbitals which possess s-characters equal to $1/n$ [7,8]. The apparent success and the simplicity of the early theories attracted too much uncritical enthusiasm which was largely responsible for incorrect interpretations, applications and extensions of the proportionality relationship between J_{CH} and s-character; some of them are unfortunately already in textbooks.

In particular, changes of hybridization appear as being the cause of changes of J_{CH} . Here is one of common unfortunate sentences: «the J_{CH} values reflect the true hybridization state of C atoms». To state, for example, that J_{CH} for C_2H_2 is twice the value for C_2H_6 because the carbon s-character for the former (1/2) is twice that for the latter (1/4) is not correct. A proximate reason is again the same, e.g. carbon coordination number and CC bond length, which requires the hybrid orbitals adequate to localized bond approaches to vary from C_2H_2 to C_2H_6 . It is thus less misleading to say that, in the absence of substituent effects, the value $J_{\text{CH}} \simeq \simeq 125$ Hz is characteristic of tetra-coordinated C atoms in tetrahedral arrangements, rather than to state that is characteristic of sp^3 hybridized C atoms. Moreover, the hybrid orbitals appropriate to the construction of the most correct most localized MO's (or VB functions) are not necessarily the usual sp^3 , sp^2 and sp ones. But even if good approximations to the most localized MO's have been found, as seems to be the case with the maximum overlap method for hydrocarbons, CH

coupling constants are markedly affected by residual delocalization [9].

The situation is similar for other directly bonded nuclei, for example $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, $^{15}\text{N}-^1\text{H}$, etc.

8.6 — NUCLEAR QUADRUPOLE COUPLING CONSTANTS

Nuclear quadrupole coupling constants, which are related to the quantum mechanical value of the field gradient at the quadrupolar nucleus due to the electron distribution, are usually also considered to give indication on the «hybridization state» of the respective atom. This again assumes a localized MO description of the bonds. If residual delocalization is not neglected, then the calculated coupling constants, just as the MO's, are invariant with respect to any linear combination of the original atomic orbitals. In this case, however, the neglect of residual delocalization in almost localized MO's does not seem to affect the calculated values as much as it does in the case of $^{13}\text{C-H}$ spin coupling constants.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is included in the Project of Molecular Structure (CQ2) of the Instituto de Alta Cultura, Portugal.

BIBLIOGRAPHY

- [1] RANDIC, M. and MAKSIĆ, Z. B., *Chem. Rev.*, **72**, 43 (1972) and references therein.
- [2] MURRELL, J. N., KETTLE, S. F. A. and TEDDER, J. M., «Valence Theory», Wiley, London, 1965, and references therein.
- [3] BENT, H. A., *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961).
- [4] FLYGARE, W. H., *Science*, **140**, 1179 (1963).
- [5] HARTMAN, A. and HIRSHFELD, F. L., *Acta Cryst.*, **20**, 80 (1966).
- [6] KOCHANSKI, E. and LEHN, J. M., *Theor. Chim. Acta*, **14**, 281 (1969).
- [7] MULLER, N. and PRITCHARD, D. E., *J. Chem. Phys.*, **31**, 768, 1471 (1959).
- [8] SHOOLERY, J. N., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1427 (1959).
- [9] GIL, V. M. S. and GERALDES, C. F. G. C., *J. Magn. Res.*, **11**, 268 (1973).

RESUMO

Procede-se a um estudo crítico do conceito de hibridização de orbitais atómicas, referindo-se algumas das suas aplicações correctas e salientando-se as incorrectas.



PROGRAMA FITGL PARA DECOMPOSIÇÃO DE UM ESPECTRO COMPLEXO NAS RESPECTIVAS BANDAS COMPONENTES ⁽¹⁾

F. A. P. BASTO ⁽²⁾

J. A. N. F. GOMES

A. A. S. C. MACHADO*

Laboratório de Química
Faculdade de Ciências
Porto — Portugal

1 — INTRODUÇÃO

Em continuação de trabalho realizado previamente neste laboratório [1], e aproveitando alguma experiência adquirida previamente por um dos autores [2], escreveu-se um programa, FITGL, para a decomposição de um espectro nas respectivas bandas componentes. Procurou-se dar ao programa máxima versatilidade, pelo que se permite ao utilizador a fixação de parte dos parâmetros das funções componentes e, ainda, o ajuste ou fixação prévia de uma linha-base acima da qual é feita a interferência das várias funções componentes. Com esse programa fez-se um estudo sistemático da decomposição de um espectro constituído por duas bandas gaussianas parcialmente sobrepostas, iguais em intensidade e largura mas variavelmente afastadas uma da outra, com o fim de determinar as limitações do programa e de definir o melhor modo de o usar na decomposição de espectros electrónicos. Nesta nota apresenta-se uma versão do referido programa e as conclusões a que se chegou quanto às suas possibilidades e maneira de utilização.

2 — DISCUSSÃO DO PROGRAMA

Tal como o programa anterior [1], este programa faz, por iterações sucessivas, uma minimização dos erros pelo critério dos mínimos quadrados, após linearização da dependência entre o modelo adoptado e os parâmetros; não se apresentam aqui pormenores do método por ele ser bem conhecido [1, 3, 4]. O método tem, porém, uma séria limitação: por vezes as iterações divergem e, noutros casos, as iterações convergem muito lentamente (por vezes para uma solução que não é a pretendida). Isto resulta de, na prática, poderem estar grosseiramente erradas as correcções calculadas para os parâmetros, as quais só seriam exactas caso a função de erro a minimizar dependesse linearmente destes parâmetros. Por outro lado, em problemas de optimização simultânea de um elevado número de parâmetros, um programa deste tipo pode produzir grandes variações simultâneas de vários parâmetros sem que a melhoria do ajuste seja

⁽¹⁾ Adaptado, em parte, do relatório do trabalho de Seminário (ano lectivo de 1972/73) de F. A. P. Basto.

⁽²⁾ Endereço actual: Escola Industrial Infante D. Henrique, Porto, Portugal.

apreciável, e é extremamente difícil estabelecer um método de rejeição ou atenuação das correcções calculadas em cada iteração. No presente programa introduziram-se, porém, como opções, duas modificações do método que tentam anular a referida limitação, pois procuram obter convergência ou acelerar esta, conforme o caso, se o método não modificado falha.

No programa em discussão é permitido, como opção, impedir variações dos parâmetros superiores a 10 % do respectivo valor. Em certos casos, em que não se obtém convergência sem um condicionamento deste tipo, esta opção permite obtê-la porque impede afastamentos bruscos exagerados do conjunto inicial de valores dos parâmetros. Noutros casos, em que a convergência é lenta, o uso desta opção permite acelerá-la. Note-se porém, que foram encontrados casos em que o uso da opção tornou a convergência mais lenta; esta situação, que não é inesperada, ocorre, presumivelmente, ou quando o problema em estudo for suficientemente linear por sua própria natureza, ou quando os valores dos parâmetros iniciais fornecidos formarem um conjunto particularmente favorável quanto a minimização de erros.

Uma segunda opção consiste em minimizar o erro quadrático segundo a distância mínima do ponto ao espectro ajustado (isto é, segundo a perpendicular) e não segundo as ordenadas (fig. 1). Para os lados das bandas, em que as ordenadas variam muito rapidamente com as abcissas, é de esperar que a minimização segundo a perpendicular dê origem a um melhor ajustamento da curva calculada aos pontos experimentais. Esta opção poderá, portanto, ser útil para um refinamento final das soluções encontradas. Nesta opção, o erro segundo as ordenadas é projectado sobre a perpendicular ao espectro no ponto em consideração, o que dá um valor razoavelmente aproximado da distância mínima (fig. 1). Usou-se, no programa, o seguinte procedimento: o espectro na vizinhança imediata do ponto em consideração é aproximado por uma função parabólica (convoluta) [5], ajustada segundo um critério de mínimos quadrados a cinco pontos (dos quais o central é o ponto em consideração) e calcula-se a perpendicular à parábola na abcissa do ponto em consideração; finalmente, projecta-se o erro segundo as ordenadas na direcção desta perpendicular.

Uma outra vantagem deste programa quanto ao anterior [1] é a possibilidade de manter fixos alguns dos parâmetros, ao longo do ajustamento, se assim for indicado nos dados. Uma tal possibilidade é essencial num programa para decomposição de espectros, em que, se há duas bandas suficientemente sobrepostas, é impossível obter os seis parâmetros que as definem (se forem lorentzianas ou gaussianas puras): se se tenta ajustar todos estes parâmetros, a matriz das equações normais é singular (ou quase), sendo impossível a sua inversão para o prosseguimento do cálculo (cálculo das correcções aos parâmetros). Neste caso, podem-se, por exemplo, determinar quatro parâmetros, fixando, por exemplo, a posição e a largura da banda aparentemente predominante e deixando ajustar a sua altura bem como os três parâmetros

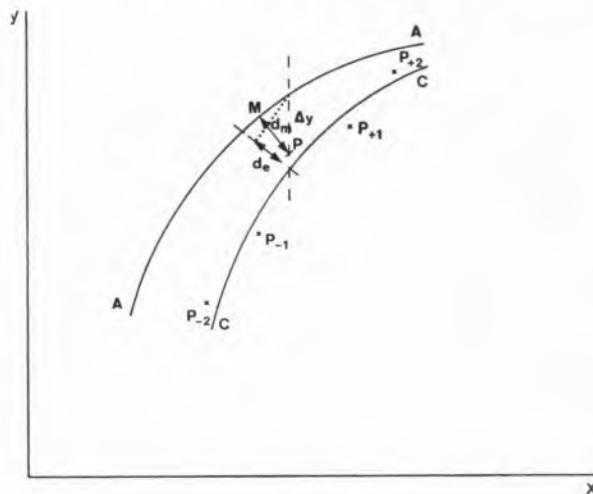


Fig. 1

Como opção, o programa FITGL minimiza $\Sigma(d_m)^2$ em que d_m é a distância dos pontos experimentais ao espectro (PM) em vez de $\Sigma(\Delta y)^2$, em que Δy é a diferença de ordenadas. A distância d_m é aproximada pela distância d_e , projecção de Δy sobre a perpendicular à convoluta CC no ponto cuja abcissa é a de P. A convoluta C é obtida por ajuste de uma parábola aos cinco pontos P_{-2} , P_{-1} , $P_0 \equiv P$, P_{+1} e P_{+2} . AA é o espectro aproximado até à iteração anterior à considerada

de uma segunda banda. Note-se que a impossibilidade da determinação dos seis parâmetros, num caso destes, resulta da existência de correlação entre eles: existem diversos conjuntos diferentes de parâmetros que permitem um bom ajustamento do modelo à curva experimental, pelo que há um certo grau de indeterminação nos valores obtidos.

Note-se que a referida possibilidade de fixar parâmetros tem utilidade mais geral e pode ser usada quando não se obtém convergência a partir de um certo conjunto de valores iniciais fornecidos para os parâmetros, devido a causas diferentes da existência de correlação: neste caso, a fixação de um ou mais dos parâmetros pode fazer convergir os restantes para valores mais próximos dos verdadeiros, que serão usados como ponto de partida num ajustamento final sem fixação do valor de qualquer dos parâmetros. Esta situação pode ocorrer se os valores fornecidos inicialmente para os parâmetros não forem suficientemente próximos dos que minimizam os erros. Esta é uma das causas mais vulgares para a divergência e resulta de não ser válida a linearização que se usa como base do método.

Relativamente ao programa anteriormente usado [1] o programa FITGL é mais geral, pois, conforme opção feita nos dados, permite fazer a decomposição de um espectro não só em bandas gaussianas como também em bandas lorentzianas, ou em bandas lorentzianas modificadas, ou em bandas mistura de gaussianas e lorentzianas (as expressões das funções respectivas são dadas na Tabela 1). Sucede, por vezes, que uma modificação ligeira do modelo adoptado (como a inclusão de um quarto parâmetro por banda, feita nos dois últimos casos) melhora radicalmente a qualidade do ajuste sem ter um efeito pronunciado na posição das bandas; uma tal modificação pode ser preferível à inclusão de mais bandas no modelo (cada uma das quais acrescenta três parâmetros a este), pois que neste caso ocorre correlação entre os parâmetros, como já se referiu.

Note-se que qualquer dos quatro tipos de banda é simétrico; não se incluíram bandas distorcidas por o seu interesse em espectroscopia ser raro [6, 7]. O uso de bandas distorcidas em cromatografia em fase gasosa tem merecido recentemente muita atenção, mas exige derivação numérica das funções [8, 4]. Por esta razão e por não se estar interessado, de momento, nesta técnica, tais bandas não foram incluídas no programa (note-se que a análise das distorções tem sido feita ultimamente por outros processos [9, 12], mas não é de prever que, na prática, estes processos venham a ter maior importância que o desdobramento por mínimos quadrados). Pelas mesmas razões também

Tabela 1

Tipos de banda usados no programa FITGL

Parâmetros da linha base:

- a_1 declive
- a_2 ordenada na origem

Para cada banda (i)

- a_3^i altura
- a_4^i largura a meia altura
- a_5^i posição
- a_6^i parâmetro de mistura ou modificador

a) Funções de Gauss

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i a_3^i \exp \left[-\frac{(x - a_5^i)^2}{2(a_4^i)^2} \ln 2 \right]$$

b) Funções de Lorentz

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i a_3^i / \left\{ 1 + [(x - a_5^i)/(a_4^i/2)]^2 \right\}$$

c) Funções mistura de Gauss e Lorentz

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i [a_6^i y_L^i + (1 - a_6^i) y_G^i]$$

em que y_L^i e y_G^i representam, respectivamente, as bandas de Lorentz e Gauss e a_6^i é um parâmetro de mistura, entre 0 e 1.

d) Funções de Lorentz modificadas

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i a_3^i \left\{ 1 + [(x - a_5^i)/(a_4^i/2)]^{a_6^i} \right\}$$

em que a_6^i é um expoente próximo de 2

não se considerou o uso de bandas de forma arbitrária, definidas numericamente [13, 6]. Note-se, porém, que mediante ligeiras alterações no programa se pode fazer o ajuste a qualquer tipo de bandas definidas por um máximo de quatro parâmetros cuja expressão analítica (e suas derivadas em relação aos parâmetros) seja conhecida, como, por exemplo, as propostas por FRASER ou RUSCH [14, 15].

O programa foi escrito em FORTRAN IV, para o computador NCR4100 do Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto. O programa, bem como instruções para a sua utilização e amostras dos seus resultados, foram depositados pelos autores junto do Editor desta revista (1).

(1) Fotocópias dos mesmos serão enviadas (mediante pagamento de 100\$00 para despesas de reprodução e expedição) a quem as solicitar ao Editor, Revista Portuguesa de Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa-1.

apreciável, e é extremamente difícil estabelecer um método de rejeição ou atenuação das correcções calculadas em cada iteração. No presente programa introduziram-se, porém, como opções, duas modificações do método que tentam anular a referida limitação, pois procuram obter convergência ou acelerar esta, conforme o caso, se o método não modificado falha.

No programa em discussão é permitido, como opção, impedir variações dos parâmetros superiores a 10 % do respectivo valor. Em certos casos, em que não se obtém convergência sem um condicionamento deste tipo, esta opção permite obtê-la porque impede afastamentos bruscos exagerados do conjunto inicial de valores dos parâmetros. Noutros casos, em que a convergência é lenta, o uso desta opção permite acelerá-la. Note-se porém, que foram encontrados casos em que o uso da opção tornou a convergência mais lenta; esta situação, que não é inesperada, ocorre, presumivelmente, ou quando o problema em estudo for suficientemente linear por sua própria natureza, ou quando os valores dos parâmetros iniciais fornecidos formarem um conjunto particularmente favorável quanto a minimização de erros.

Uma segunda opção consiste em minimizar o erro quadrático segundo a distância mínima do ponto ao espectro ajustado (isto é, segundo a perpendicular) e não segundo as ordenadas (fig. 1). Para os lados das bandas, em que as ordenadas variam muito rapidamente com as abcissas, é de esperar que a minimização segundo a perpendicular dê origem a um melhor ajustamento da curva calculada aos pontos experimentais. Esta opção poderá, portanto, ser útil para um refinamento final das soluções encontradas. Nesta opção, o erro segundo as ordenadas é projectado sobre a perpendicular ao espectro no ponto em consideração, o que dá um valor razoavelmente aproximado da distância mínima (fig. 1). Usou-se, no programa, o seguinte procedimento: o espectro na vizinhança imediata do ponto em consideração é aproximado por uma função parabólica (convoluta) [5], ajustada segundo um critério de mínimos quadrados a cinco pontos (dos quais o central é o ponto em consideração) e calcula-se a perpendicular à parábola na abcissa do ponto em consideração; finalmente, projecta-se o erro segundo as ordenadas na direcção desta perpendicular.

Uma outra vantagem deste programa quanto ao anterior [1] é a possibilidade de manter fixos alguns dos parâmetros, ao longo do ajustamento, se assim for indicado nos dados. Uma tal possibilidade é essencial num programa para decomposição de espectros, em que, se há duas bandas suficientemente sobrepostas, é impossível obter os seis parâmetros que as definem (se forem lorentzianas ou gaussianas puras): se se tenta ajustar todos estes parâmetros, a matriz das equações normais é singular (ou quase), sendo impossível a sua inversão para o prosseguimento do cálculo (cálculo das correcções aos parâmetros). Neste caso, podem-se, por exemplo, determinar quatro parâmetros, fixando, por exemplo, a posição e a largura da banda aparentemente predominante e deixando ajustar a sua altura bem como os três parâmetros

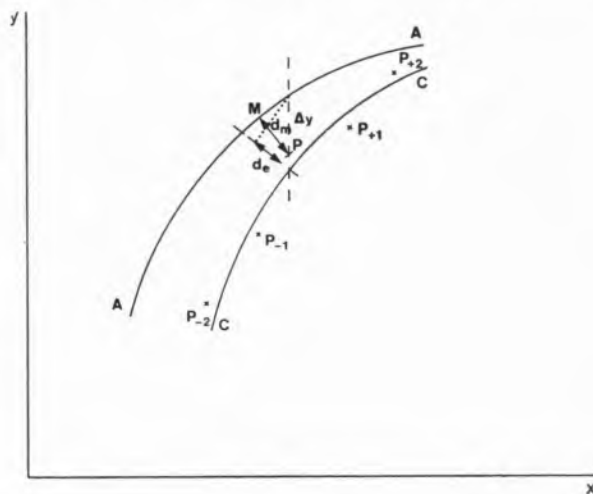


Fig. 1

Como opção, o programa FITGL minimiza $\Sigma(d_m)^2$ em que d_m é a distância dos pontos experimentais ao espectro (PM) em vez de $\Sigma(\Delta y)^2$, em que Δy é a diferença de ordenadas. A distância d_m é aproximada pela distância d_e , projecção de Δy sobre a perpendicular à convoluta CC no ponto cuja abcissa é a de P. A convoluta C é obtida por ajuste de uma parábola aos cinco pontos P_{-2} , P_{-1} , $P_0 \equiv P$, P_{+1} e P_{+2} . AA é o espectro aproximado até à iteração anterior à considerada

de uma segunda banda. Note-se que a impossibilidade da determinação dos seis parâmetros, num caso destes, resulta da existência de correlação entre eles: existem diversos conjuntos diferentes de parâmetros que permitem um bom ajustamento do modelo à curva experimental, pelo que há um certo grau de indeterminação nos valores obtidos.

Note-se que a referida possibilidade de fixar parâmetros tem utilidade mais geral e pode ser usada quando não se obtém convergência a partir de um certo conjunto de valores iniciais fornecidos para os parâmetros, devido a causas diferentes da existência de correlação: neste caso, a fixação de um ou mais dos parâmetros pode fazer convergir os restantes para valores mais próximos dos verdadeiros, que serão usados como ponto de partida num ajustamento final sem fixação do valor de qualquer dos parâmetros. Esta situação pode ocorrer se os valores fornecidos inicialmente para os parâmetros não forem suficientemente próximos dos que minimizam os erros. Esta é uma das causas mais vulgares para a divergência e resulta de não ser válida a linearização que se usa como base do método.

Relativamente ao programa anteriormente usado [1] o programa FITGL é mais geral, pois, conforme opção feita nos dados, permite fazer a decomposição de um espectro não só em bandas gaussianas como também em bandas lorentzianas, ou em bandas lorentzianas modificadas, ou em bandas mistura de gaussianas e lorentzianas (as expressões das funções respectivas são dadas na Tabela 1). Sucede, por vezes, que uma modificação ligeira do modelo adoptado (como a inclusão de um quarto parâmetro por banda, feita nos dois últimos casos) melhora radicalmente a qualidade do ajuste sem ter um efeito pronunciado na posição das bandas; uma tal modificação pode ser preferível à inclusão de mais bandas no modelo (cada uma das quais acrescenta três parâmetros a este), pois que neste caso ocorre correlação entre os parâmetros, como já se referiu.

Note-se que qualquer dos quatro tipos de banda é simétrico; não se incluíram bandas distorcidas por o seu interesse em espectroscopia ser raro [6, 7]. O uso de bandas distorcidas em cromatografia em fase gasosa tem merecido recentemente muita atenção, mas exige derivação numérica das funções [8, 4]. Por esta razão e por não se estar interessado, de momento, nesta técnica, tais bandas não foram incluídas no programa (note-se que a análise das distorções tem sido feita ultimamente por outros processos [9, 12], mas não é de prever que, na prática, estes processos venham a ter maior importância que o desdobramento por mínimos quadrados). Pelas mesmas razões também

Tabela 1

Tipos de banda usados no programa FITGL

Parâmetros da linha base:

- a_1 declive
- a_2 ordenada na origem

Para cada banda (i)

- a_3^i altura
- a_4^i largura a meia altura
- a_5^i posição
- a_6^i parâmetro de mistura ou modificador

a) Funções de Gauss

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i a_3^i \exp \left[-\frac{(x - a_5^i)^2}{2(a_4^i)^2} \ln 2 \right]$$

b) Funções de Lorentz

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i a_3^i / \left\{ 1 + [(x - a_5^i)/(a_4^i/2)]^2 \right\}$$

c) Funções mistura de Gauss e Lorentz

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i [a_6^i y_L^i + (1 - a_6^i) y_G^i]$$

em que y_L^i e y_G^i representam, respectivamente, as bandas de Lorentz e de Gauss e a_6^i é um parâmetro de mistura, entre 0 e 1.

d) Funções de Lorentz modificadas

$$y = a_1(x - x_0) + a_2 + \sum_i a_3^i \left\{ 1 + [(x - a_5^i)/(a_4^i/2)]^{a_6^i} \right\}$$

em que a_6^i é um expoente próximo de 2

não se considerou o uso de bandas de forma arbitrária, definidas numericamente [13, 6]. Note-se, porém, que mediante ligeiras alterações no programa se pode fazer o ajuste a qualquer tipo de bandas definidas por um máximo de quatro parâmetros cuja expressão analítica (e suas derivadas em relação aos parâmetros) seja conhecida, como, por exemplo, as propostas por FRASER ou RUSCH [14, 15].

O programa foi escrito em FORTRAN IV, para o computador NCR4100 do Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto. O programa, bem como instruções para a sua utilização e amostras dos seus resultados, foram depositados pelos autores junto do Editor desta revista (1).

(1) Fotocópias dos mesmos serão enviadas (mediante pagamento de 100\$00 para despesas de reprodução e expedição) a quem as solicitar ao Editor, Revista Portuguesa de Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa-1.

3— OBSERVAÇÕES SOBRE O USO DO PROGRAMA

Com o fim de se avaliar as possibilidades e limitações do programa e de se ganhar sensibilidade para a sua utilização, sempre necessária [4] em problemas desta natureza, fez-se uma análise sistemática da decomposição de um espectro constituído por duas bandas gaussianas, da mesma intensidade e largura, mas sobrepostas parcialmente em extensão variável. Com este fim introduziu-se numa variante do programa uma sub-rotina extra geradora de espectros; esta sub-rotina simula um espectro composto por bandas de parâmetros dados, podendo, como opção, os pontos do espectro serem afectados de pequenos desvios, distribuídos aleatoriamente a fim de simular erros experimentais. Gerado o espectro por esta sub-rotina, o programa é usado para recuperar os valores verdadeiros dos parâmetros a partir de valores fornecidos pelo experimentador com uma aproximação previamente fixada. O caso estudado em que as duas bandas gaussianas são idênticas (têm a mesma intensidade e a mesma largura a meia altura) é relativamente mais simples do que os geralmente encontrados na prática mas, por isso mesmo, mais apropriado para um estudo das limitações mais importantes do programa. As bandas foram situadas na região $15\ 000\text{--}20\ 000\text{ cm}^{-1}$ e a largura (a meia altura) era da ordem de grandeza de alguns milhares de cm^{-1} , isto é, os valores usados para os parâmetros foram valores típicos em espectroscopia electrónica. Nos ensaios (cerca de sessenta) variaram-se os diversos factores de que pode depender a qualidade do ajustamento obtido, a fim de se verificar a influência das respectivas variações no resultado. Esses factores são: o afastamento das bandas, a diferença dos valores dos parâmetros iniciais fornecidos ao programa para os verdadeiros, o afastamento entre as abcissas dos pontos do espectro dados, a dispersão das ordenadas do mesmo e a fixação de alguns parâmetros nos valores iniciais fornecidos. O estudo feito permitiu tirar as conclusões que se passam a referir.

À medida que as duas bandas se vão aproximando (para além do limite de detecção visual da existência de duas bandas), a aproximação dos valores estimados dos parâmetros, fornecidos, aos valores verdadeiros, é cada vez mais crítica quanto ao

número de iterações em que se atinge o ajuste e, se a referida aproximação não for suficiente, as iterações não convergem. Nas condições dos ensaios feitos (iguais alturas e larguras das duas bandas) o parâmetro mais crítico a este respeito parece ser a posição das bandas, tendo-se verificado, também, que se as duas posições iniciais fornecidas forem interiores às verdadeiras é mais difícil obter convergência. Em qualquer das situações em que o programa falha pode-se obter convergência por fixação de um mínimo de parâmetros (isto é, pela manutenção dos valores iniciais estimados ao longo de todas as iterações); a qualidade do ajuste obtido dependerá, neste caso, do afastamento entre os valores fixados dos parâmetros e os respectivos valores verdadeiros. Por outro lado verificou-se que, se as duas bandas estão suficientemente próximas, o programa não as distingue de uma só, pois ajusta melhor uma só banda aos dados do que duas; mas isto só se verifica quando se aproximam as bandas bastante para além do limite em que elas deixam de ser visualmente distinguíveis, pelo que há um certo número de situações intermédias em que o ajuste computacional é o único processo capaz de fazer a identificação de duas bandas sobrepostas.

Um outro facto sugerido pelos resultados obtidos é que a diminuição do número de pontos fornecidos ao computador para ajustamento do espectro, isto é, o afastamento das respectivas abcissas não é tão crítico quanto pode parecer quanto à convergência do processo; a sua diminuição, até certos limites, não provoca divergência do ajuste, embora se vá reflectir na sua qualidade, no caso de haver dispersão aleatória dos pontos dados. Por exemplo, no caso de duas bandas gaussianas, sem dispersão aleatória (separadas de $2,2 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$) conseguiu-se fazer o ajuste apenas com um número de pontos experimentais duplo do número de parâmetros, sendo necessárias cinco iterações; o aumento até quatro vezes no número de pontos fornecidos não melhorou a qualidade do ajuste, que era bom, mas exigiu progressivamente mais iterações até um número de doze, isto é, aumentou apreciavelmente o tempo de computação requerido. Por outro lado, quando se introduziu dispersão aleatória e se aumentou exageradamente o número de pontos obtidos, observou-se, por vezes, divergência que não ocorria quando o número de pontos era menor.

As experiências feitas confirmaram resultados anteriores [4] segundo os quais um número de pontos experimentais triplo ou quádruplo do número de parâmetros, com excepção de casos desfavoráveis, é suficiente para determinar os valores dos parâmetros com precisão.

4 — CONCLUSÕES

A experiência colhida sugere que se deve usar um processo de tentativa e erro na utilização do programa. Dum modo geral, deve-se começar por um ajuste sem fixação de qualquer parâmetro (a não ser a linha base, se esta for bem definida) e sem impor qualquer limitação às variações dos parâmetros. Se no decorrer do ajuste se verificar que estes são corrigidos para valores sem sentido, deve repetir-se o cálculo com a opção de impedir variações de parâmetros superiores a 10 % o seu valor. Se não se obtiver convergência, podem-se fixar os valores de parâmetros de estimativa mais fácil, deixando o programa actuar sobre os outros. Neste caso, para avaliar a extensão da correlação, deve-se repetir o cálculo com valores diferentes dos parâmetros fixados; pode-se, aliás, logo numa primeira fase, usar o programa com diversos conjuntos de valores estimados diferentes pois a ocorrência ou não ocorrência de convergência depende da proximidade entre os valores estimados e os valores a que corresponde erro mínimo. Finalmente, não se deve esquecer que obter convergência é um problema matemático e apenas uma das partes do problema estatístico. A obtenção de convergência, quer seja fácil ou difícil, nada garante quanto, por exemplo, à validade do modelo adoptado ou, se este for o verdadeiro mas existir correlação dos parâmetros, quanto aos valores exactos destes, que se podem situar em intervalos mais ou menos amplos. Em consequência, o utilizador de qualquer programa deste tipo deve ter, dum modo geral, uma atitude de cepticismo quanto ao verdadeiro significado dos resultados.

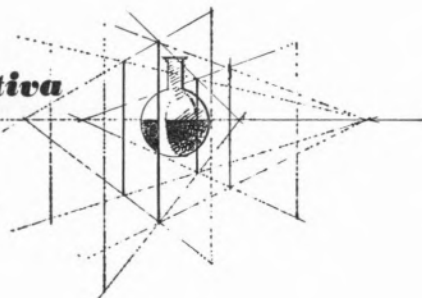
AGRADECIMENTOS

J. A. N. F. Gomes e A. A. S. C. Machado agradecem ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de subsídios de investigação pelo Projecto PQ3, em cujo âmbito este trabalho se insere. J. A. N. F. Gomes agradece ao Prof. Doutor Alberto Amaral numerosas discussões sobre o assunto, na fase inicial do trabalho. Os autores agradecem, também, ao Director do Laboratório de Cálculo Automático da Faculdade de Ciências do Porto a generosa concessão de tempo de computação e outras facilidades.

Recebido 4. Março. 1975.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AMARAL, A. M. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 73 (1971).
- [2] MACHADO, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1971.
- [3] FRASER, R. D. B. e SUZUKI, E., *Anal. Chem.*, **38**, 1771 (1966).
- [4] ROBERTS, S. M., WILKINSON, D. H. e WALKER, L. R., *Anal. Chem.*, **42**, 886 (1970).
- [5] SAVITZKY, A. e GOLAY, M. J. E., *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- [6] KELLER, W. D., LUSEBRINK, T. R. e SEDERHOLM, C. H., *J. Chem. Phys.*, **44**, 782 (1966).
- [7] SIANO, D. B. e METZLER, D. E., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1856 (1969).
- [8] GLADNEY, H. M., DOWDEN, B. F., e SWALEN, J. D., *Anal. Chem.*, **41**, 883 (1969).
- [9] GRUSHKA, E., MYERS, M. N., SCHEITLER, P. D. e GIDDINGS, J. C., *Anal. Chem.*, **41**, 889 (1969).
- [10] GRUSHKA, E., MYERS, M. N. e GIDDINGS, J. C., *Anal. Chem.*, **42**, 21 (1970).
- [11] GRUSHKA, E. e MONACELLI, G. C., *Anal. Chem.*, **44**, 484 (1972).
- [12] GRUSHKA, E., *Anal. Chem.*, **44**, 1733 (1972).
- [13] ANDERSON, A. H., GIBB, T. C. e LITTLEWOD, A. B., *Anal. Chem.*, **42**, 434 (1970).
- [14] FRASER, R. D. B. e SUZUKI, E., *Anal. Chem.*, **41**, 37 (1969).
- [15] RUSCH, P. F. e LELIEUR, J. P., *Anal. Chem.*, **45**, 1541 (1969).



SUGESTÕES PARA UM VOCABULÁRIO INGLÊS-PORTUGUÊS DE TERMOS DE DESTILAÇÃO

C. M. S. DUARTE

L. J. S. SOARES* (1)

Departamento de Engenharia Química
Universidade de Luanda
Angola

1 — INTRODUÇÃO

Possivelmente por carência de textos publicados em língua portuguesa, pese embora o grande esforço feito pelo Brasil, não existe, no nosso domínio técnico, uma nomenclatura aceite por consenso geral.

O presente trabalho justifica-se na tentativa de encontrar os termos portugueses aplicáveis em Desti-

lação. Serviu de base o «Six-Language Vocabulary of Distillation Terms» editado por A. J. V. Underwood, segundo as recomendações do Grupo de Trabalho em Destilação da Federação Europeia de Engenharia Química.

Se a grande maioria dos termos propostos não deve suscitar dúvidas, para alguns a solução apresentada servirá apenas como base de discussão que se espera conduza à adopção generalizada de uma terminologia de Destilação, em língua portuguesa.

Os termos são apresentados pela ordem e com a numeração utilizada no Vocabulário referido.

<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
1	distillation	destilação
2	simple distillation	destilação simples
3	differential distillation	destilação diferencial
4	batch distillation	destilação descontínua
5	continuous distillation	destilação contínua
6	equilibrium distillation	destilação em (condições de) equilíbrio
7	fractional distillation	destilação fraccionada
8	vacuum distillation	destilação sob vazio
9	low temperature distillation	destilação a baixa temperatura
10	destructive distillation	destilação destrutiva
11	molecular distillation	destilação molecular
12	steam distillation	destilação por arrasto de vapor de água
13	carrier vapour distillation	destilação por arrasto de vapor
14	azeotropic distillation	destilação azeotrópica
15	extractive distillation	destilação extractiva
16	azeotropy	azeotropia

(1) Endereço actual: Universidade do Minho, Braga, Portugal.

<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>	<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
17	entrainer	arrastador (destilação azeotrópica)	40	wide cut	fracção larga, corte largo
18	extractive agent	solvente (destilação extractiva)	41	heart cut	fracção principal, corte principal
19	rectification	rectificação, enriquecimento	42	middle distillate	destilado médio
20	stripping	esgotamento, empobrecimento	43	straight-run product	produto de primeira destilação
21	fractionation	fraccionamento	44	distillation range	intervalo de destilação
22	evaporation	evaporação	45	constant-boiling mixture	mistura de ponto de ebulição constante
23	flash vaporisation	vaporização instantânea («flash»)	46	close-boiling mixture	mistura de pontos de ebulição próximos
24	partial vaporisation	vaporização parcial	47	initial boiling point	ponto de ebulição inicial
25	partial condensation	condensação parcial	48	end boiling point	ponto de ebulição final
26	feed	alimentação	49	boiling range	intervalo de pontos de ebulição, gama de pontos de ebulição
27	distillate	destilado	50	boiling-point curve	curva de pontos de ebulição
28	top product	produto de topo, produto de cabeça	51	dew-point curve	curva de pontos de orvalho, curva de pontos de condensação
29	bottom product	produto de base, produto de cauda	52	true boiling-point curve	curva de pontos de ebulição reais
30	residue	resíduo	53	separation effect	efeito de separação
31	low-boiling fraction	fracção de baixo ponto de ebulição	54	overhead vapour	vapor de cabeça, vapor de topo (da coluna)
32	high-boiling fraction	fracção de alto ponto de ebulição	55	recovery	recuperação
33	intermediate fraction	fracção intermédia	56	purity	pureza
34	sidestream	corrente lateral	57	ideal mixture	mistura ideal
35	head product	produto de cabeça, produto de topo	58	binary mixture	mistura binária
36	tail product	produto de cauda, produto de base	59	ternary mixture	mistura ternária
37	first runnings	fracções iniciais	60	multicomponent mixture	mistura multicomponente
38	distillation cut	fracção destilada, corte de destilação	61	key component	componente-chave
39	narrow cut	fracção estreita, corte estreito			

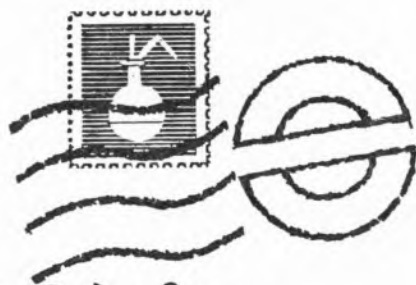
<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>	<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
62	light key	componente-chave leve, chave leve	86	pinch point	zona crítica de separação, zona de composição constante
63	heavy key	componente-chave pesado, chave pesada	87	theoretical plate (ideal plate)	prato teórico
64	sharpness of separation	selectividade da separação	88	height equivalent to theoretical plate (H. E. T. P.)	altura equivalente a um prato teórico (H. E. T. P.)
65	reflux	refluxo	89	height of transfer unit (H. T. U.)	altura de uma unidade de transferência (H. T. U.)
66	reflux ratio	razão de refluxo	90	infinite number of plates	número infinito de pratos
67	infinite reflux	refluxo infinito	91	number of transfer units	número de unidades de transferência
68	minimum reflux	refluxo mínimo	92	plate efficiency	eficiência do prato
69	total reflux	refluxo total	93	overall efficiency	eficiência global, eficiência total
70	partial reflux	refluxo parcial	94	distillation curve	curva de destilação
71	constant molal reflux	refluxo molar constante	95	fractionation factor (α^{n+1})	factor de separação (em refluxo total)
72	overhead reflux	refluxo de cabeça (de coluna)	96	loading	carga
73	circulating reflux	refluxo de reciclagem	97	load factor	coeficiente de carga, factor de carga
74	reflux heat	calor de refluxo	98	maldistribution	má distribuição, distribuição imperfeita
75	overflow	trasbordo, sobrefluxo	99	operating hold-up	retenção dinâmica (coluna em operação)
76	relative volatility	volatilidade relativa	100	static hold-up	retenção estática
77	vapour-liquid equilibrium	equilíbrio líquido-vapor	101	pole height	coordenada entálpica de ponto focal
78	equilibrium curve	curva de equilíbrio	102	short-cut calculations	cálculos abreviados
79	operating line	linha de operação, linha operante	103	feed point	ponto de alimentação
80	more volatile component	componente mais volátil	104	feed plate	prato de alimentação
81	less volatile component	componente menos volátil	105	feed rate	caudal de alimentação
82	mole fraction	fracção molar	106	overhead temperature	temperatura de cabeça, temperatura de topo
83	boiling-point	ponto de ebulição (temperatura de ebulição)			
84	dew-point	ponto de orvalho, ponto de condensação (temperatura de condensação)			
85	bubble-point	ponto de ebulição			

<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>	<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
107	enrichment	enriquecimento	129	splitflow tray	prato com passagem dupla
108	separation	separação	130	bubble-cap	campânula
109	heat balance	balanço térmico	131	tunnel cap	campânula rectangular (túnel)
110	column (tower)	coluna (torre)	132	plate (tray) spacing	distância entre pratos, espaçamento dos pratos
111	rectifying section	secção de rectificação, secção de enriquecimento	133	plate (tray) layout	arranjo do prato
112	stripping section	secção de esgotamento, secção de empobrecimento	134	weep point	ponto de vazamento
113	column section (trunc)	secção de coluna (troço de)	135	riser	chaminé
114	wetted-wall column (tower)	coluna de parede húmida	136	slot	fenda
115	falling film column	coluna de película descendente	137	weir	comporta
116	rotating disc column	coluna de discos rotativos	138	downcomer (downpipe)	tubo de queda (do líquido), tubo de descarga
117	baffle column	coluna de chicanas (deflectores)	139	baffle	chicana, deflector
118	plate (tray)	prato	140	submergence	submersão, imersão
119	stage	etapa, andar	141	active cap	campânula activa
120	perforated plate (sieve tray)	prato perfurado	142	inactive cap	campânula inactiva
121	valve tray (plate)	prato de válvulas	143	liquid seal	fecho hidráulico
122	grid tray	prato de grelhas	144	liquid head (i. e. on bubble-cap plate)	altura (piezométrica) de líquido
123	ripple tray	prato ondulado perfurado	145	liquid gradient (hydraulic gradient)	gradiente hidráulico
124	stepped tray	prato emdegarus	146	vapour velocity	velocidade do vapor
125	cascade tray	prato decascata	147	vapour load	caudal mássico de vapor, carga de vapor
126	dual flow tray	prato perfurado com escoamento em contracorrente (vapor e líquido)	148	liquid load	caudal mássico de líquido, carga de líquido
127	crossflow tray	prato com escoamento transversal, prato com fluxo transversal	149	tray hydraulics	hidrodinâmica do prato, hidráulica do prato
128	radial flow tray	prato com escoamento radial, prato com fluxo radial	150	pressure drop	queda de pressão, perda de carga
			151	throughput	caudal, débito, produção

<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>	<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
152	boil-up rate	velocidade de evaporação	180	shell and tube condenser	condensador de tubo e camisa
153	draw-off tray	prato de descarga	181	jet condenser	condensador de contacto
154	flooding	encharcamento	182	jet ejector	ejector
155	froth	espuma (líquido arejado)	183	subcooled	subarrefecido
156	foam	espuma	184	air-cooled	arrefecido a ar
157	bubble	bolha	185	water-cooled	arrefecido a água
158	droplet	gota (pequena)	186	high vacuum	alto vácuo
159	entrainment	arrastamento	187	separator	separador
160	mist eliminator	separador de névoas	188	venting	purga
161	reflux drum	depósito de refluxo	189	run-down tank	tanque de descarga
162	reflux divider (splitter)	distribuidor de refluxo	190	receiver, receiving vessel	recebedor, tanque recebedor
163	cooler	arrefecedor	191	pump	bomba
164	heater	aquecedor	192	packed column (tower)	coluna de enchimento, torre de enchimento
165	heat exchanger	permutador de calor	193	random packing	enchimento não ordenado
166	preheater	pré-aquecedor	194	stacked packing	enchimento ordenado
167	tube still (pipe still)	caldeira tubular, forno tubular	195	Raschig ring	anel de Raschig
168	furnace	fornalha	196	saddle packing	selas (enchimento de)
169	reboiler	reebulidor	197	packing support	suporte do enchimento
170	kettle	caldeira	198	spray (rose)	pulverizador, dispersor
171	superheated steam	vapor sobreaquecido	199	distributor (re-distributor)	distribuidor
172	vapour recompression	recompressão do vapor	200	wetting	molhagem
173	condenser	condensador	201	channelling	formação de canais, formação de caminhos preferenciais
174	total condenser	condensador total	202	wall effect (in packed columns)	efeito de parede (em colunas de enchimento)
175	partial condenser	condensador parcial	203	flooding point (in packed columns)	ponto de encharcamento (em colunas de enchimento)
176	dephlegmator	deflegmador	204	load range	amplitude de carga
177	tubular condenser	condensador tubular			
178	coil (worm)	serpentina			
179	barometric condenser	condensador barométrico			

<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>	<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
205	load limits	limites de carga	231	surface tension	tensão superficial
206	upper load limit	limite superior de carga	232	diffusion	difusão
207	lower load limit	limite inferior de carga	233	diffusivity	difusividade
208	differential pressure	pressão diferencial	234	eddy diffusivity	difusividade turbulenta
209	physical constants	constantes físicas	235	absorption	absorção
210	miscible	miscível	236	adsorption	adsorção
211	immiscible	imiscível	237	logarithmic mean	média logarítmica
212	vapour pressure	pressão de vapor	238	flow parameter	parâmetro de fluxo
213	partial pressure	pressão parcial	239	interfacial turbulence	turbulência interfacial
214	coefficient	coeficiente	240	driving force	força directriz
215	activity coefficient	coeficiente de actividade	241	spread in residence times	distribuição dos tempos de residência
216	dimensionless group	grupo adimensional	242	mass (material) balance	balanço material
217	number (Reynolds, Schmidt, etc.)	número de (Reynolds, Schmidt, etc.)	243	temperature gradient	gradiente de temperaturas
218	latent heat	calor latente	244	content	conteúdo
219	enthalpy	entalpia	245	instrumentation	instrumentação
220	heat of mixing	calor de mistura	246	control (regulation)	controle (regulação)
221	mass transfer	transferência de massa, transferência de matéria	247	control device	dispositivo de controle
222	heat transfer	transmissão de calor	248	remote control	controle remoto
223	critical temperature	temperatura crítica	249	controllability	controlabilidade, regulabilidade
224	critical pressure	pressão crítica	250	control panel	painel de controle
225	critical composition	composição crítica	251	control console	consola de controle, mesa de controle
226	reduced pressure	pressão reduzida	252	disturbance	perturbação
227	retrograde condensation	condensação retrógrada	253	steady state	estado estacionário
228	interfacial area	área interfacial	254	transient condition	estado transitório
229	equation of state	equação de estado	255	thermal upset	perturbação térmica
230	phase	fase	256	operating variable	variáveis de operação

<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>	<i>N.º</i>	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
257	flow rate	caudal	282	on stream	em operação
258	flow meter	medidor de caudal	283	large scale	escala industrial
259	flow control	controle de caudal	284	test run	ensaio de teste
260	sight-glass	janela de inspeção	285	duty (of reboiler, etc.)	capacidade
261	computer	computador	286	conventional	convencional
262	analogue computer	computador analógico	287	by-pass	derivação
263	digital computer	computador digital	288	stagewise	por etapas
264	data logger	registador automático, supervisor electrónico das variáveis de operação	289	unit process	processo unitário
265	feedback	retroacção, retroalimentação	290	development engineer	engenheiro de desenvolvi- mento (de projectos)
266	iteration	iteração	291	project engineer	engenheiro de projecto
267	optimum condition	condições óptimas	292	pilot plant	instalação piloto
268	optimisation	optimização	293	block diagram	organograma
269	design	projecto	294	flow diagram, flowsheet	diagrama de fabrico, «flowsheet»
270	design pressure	pressão de projecto	295	cross flow	correntes cruzadas
271	operating pressure	pressão de operação, pressão de serviço	296	parallel flow	correntes paralelas
272	working pressure	pressão de trabalho	297	counter flow	contracorrente
273	factor of safety	factor de segurança	298	precipitate	precipitado
274	rated capacity	capacidade prevista	299	blocking	obstrução
275	nominal capacity	capacidade nominal	300	corrosion	corrosão
276	margin of safety	margem de segurança	301	fouling factor	factor de sujidade
277	performance	desempenho, comporta- mento, rendimento	302	heating medium	agente de aquecimento
278	flexibility	flexibilidade	303	cross-sectional area	área da secção recta
279	normal working conditions	condições normais de trabalho	304	utilities	serviços auxiliares
280	operating conditions	condições de operação	305	operating cost	custos de operação
281	steady running conditions	condições de regime estacionário	306	maintenance cost	custos de manutenção
			307	capital cost	custos de investimento



Noticiário e Informações

V SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

Na sequência dos Simpósios de Madrid (Espanha — 1968), Santa Fé (Argentina — 1970), Caracas (Venezuela — 1972) e México (México — 1974) realiza-se em Lisboa o V Simpósio Ibero-americano de Catálise, manifestação bienal dos membros da Sociedade Iberoamericana de Catálise.

A comissão organizadora do V Simpósio convida os cientistas e técnicos de catálise a participarem neste Simpósio, que terá lugar de 25 a 30 de Julho de 1976, na sede da Fundação Gulbenkian, em Lisboa, Portugal. Esta data foi escolhida de modo a facilitar aos interessados também a participação no VI Congresso Internacional de Catálise de Londres.

Todas as sessões terão lugar na sede da Fundação Calouste Gulbenkian, Avenida de Berna, 45, Lisboa 1, Portugal.

Os idiomas oficiais serão o português e o espanhol. A apresentação de trabalhos poderá ser feita também em francês ou inglês. Espera-se poder proporcionar um serviço de tradução simultânea.

A data limite para inscrição de trabalhos e entrega de resumos é 15 de Fevereiro de 1976.

A data limite para entrega dos manuscritos completos é 15 de Abril de 1976.

O simpósio constará de sessões de apresentação de comunicações.

As sessões plenárias serão preenchidas com conferências a cargo de destacados cientistas, convidados especialmente com vista a proporcionar um amplo panorama da problemática actual da catálise e das suas perspectivas futuras.

Nas sessões de apresentação de comunicações, prevê-se que cada autor disporá de dez minutos para apresentação da sua comunicação, seguidos de mais dez minutos para a correspondente discussão.

Poderão apresentar-se no simpósio trabalhos originais,

ainda não publicados e que não estejam para ser divulgados por outra forma. Esses trabalhos dirão respeito aos fundamentos dos processos catalíticos homogéneos, heterogéneos e enzimáticos e a aspectos da engenharia química com eles estreitamente relacionados, em particular no domínio da tecnologia de catalisadores e reactores catalíticos.

Os interessados em apresentar trabalhos deverão enviar um resumo do mesmo, com 300 a 400 palavras, até 15 de Fevereiro de 1976. A entrega dos trabalhos completos dactilografados e preparados para publicação deverá efectuar-se até 15 de Abril de 1976.

Pelo menos um dos autores deverá participar no simpósio.

O custo da inscrição para assistir ao simpósio será de Esc.: 1000\$00 (mil escudos portugueses) ou U.S. \$40.00 dólares. O pagamento daquela quota dá direito a o participante e sua esposa tomarem parte nos actos do simpósio. Está prevista uma quota especial de inscrição de Esc.: 250\$00 (duzentos e cinquenta escudos portugueses) ou U.S. \$10.00 dólares para estudantes.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

COMISSÃO II.1 DE PESOS ATÓMICOS

A XXVIII Conferência da IUPAC realizada em Madrid, de 3 a 7 de Setembro de 1975, aprovou as seguintes alterações nos valores recomendados para os pesos atómicos:

Flúor	de 18,99840	para 18,998403
Silício	de 28,086*	para 28,0855*
Potássio	de 39,098*	para 39,0983*
Molibdénio	de 95,94*	para 95,94
Cádmio	de 112,40	para 112,41
Bário	de 137,34*	para 137,33

Consideram-se estes valores com precisão de ± 1 no último algarismo ou de ± 3 nos marcados com asterisco.

Estas alterações, assim como importantes anotações e outros dados, serão incluídos no relatório completo da Comissão, a publicar no «Journal for Pure and Applied Chemistry». O mesmo relatório conterá a tabela completa de pesos atómicos de 1975.

REUNIÕES DA IUPAC

Indicam-se a seguir algumas reuniões, conferências e simpósios patrocinados pela IUPAC e realizados em Setembro de 1975:

28th IUPAC Conference

Madrid, 2 a 11 de Setembro

Informações:

Assistant Secretary IUPAC

Bank Court Chambers

2-3 Pound Way

Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, Inglaterra

International Symposium on Educational Technology in the Teaching of Chemistry

Madrid, 6 e 7 de Setembro

Este simpósio realizou-se durante a Conferência da IUPAC e constou de palestras proferidas por alguns professores de química e relatórios pelos representantes nacionais sobre a situação da tecnologia educacional nos seus respectivos países.

Informações:

Prof. C. N. R. RAO
Commonwealth Visiting Professor
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford,
South Parks Road, Oxford OX1 3QR, Inglaterra

Mesa-redonda internacional: Study and Applications of Transport Phenomena in Thermal Plasmas

Laboratoire des Ultra-Réfractaires du CNRS, Odeillo, 12 a 16 de Setembro

Organizada pela Subcomissão de Química de Plasmas, da IUPAC, esta mesa-redonda teve as seguintes sessões:

- I — Large Scale Plasma Heating
- II — Heat Transfer to Condensed Phases
- III — Simultaneous Heat and Mass Transfer
- IV — Simultaneous Heat and Momentum Transfer

Informações:

Dr. Marc Foex, CNRS, Laboratoire Ultra-Réfractaires,
B. P. n.º 5, Odeillo,
66120 Font Romeu, França

International Symposium on Plasma Chemistry

Roma, 18 a 23 de Setembro

Um segundo simpósio internacional de química de plasmas, organizado pela Subcomissão de Química de Plasmas, da IUPAC, teve lugar no Instituto Chimica, Citta Universitaria, Roma.

Programa científico:

Sessões organizadas sobre os seguintes assuntos:

- I — Elementary Reactions in Plasmas
- II — Diagnostic Techniques in Plasma Chemistry
- III — Plasma Engineering
- IV — Chemical Reaction under Plasma Conditions
- V — Current and Future Activities in Plasma Chemistry, a Panel Discussion. (Analysis of Plasma Descriptions, Identification of Important Plasma Processes, Inter-

national Sharing of Technical Information, Industrial-University-Government Co-operative Efforts.)

Informações:

Prof. A. T. Bell,
Department of Chemical Engineering,
University of California,
Berkeley, Calif. 94720, U. S. A.

Marine Natural Products (simpósio internacional)

Universidade de Aberdeen, Escócia, 8 a 11 de Setembro

Este simpósio foi também patrocinado pela Divisão Perkin da Chemical Society e tratou de assuntos relacionados com a estrutura, química e biossíntese de metabolitos dos animais marinhos e plantas.

As comunicações apresentadas serão publicadas no jornal da IUPAC «Journal for Pure and Applied Chemistry».

Informações:

Dr. John F. Gibson, The Chemical Society,
Burlington House, London W1V 0BN, Inglaterra

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

CALENDÁRIO DE ALGUMAS REUNIÕES EM 1975 E 1976

4. Internationales Symposium «Chemische Reaktionstechnik»

Heidelberg, 6 a 9 de Abril de 1976

Informações:

DECHEMA, D 6 Frankfurt (M) 97,
Postfach 97 01 46

5th International Symposium «Fresh Water from the Sea»

Alghero, Porto Conte, Sardinia (Itália), 17 a 20 de Maio de 1976

Informações:

Prof. Dr. A. Delyannis, Tsaldari St. 34,
Amaroussion, Grécia

Fifth International Fermentation Symposium

Berlim, 28 de Junho a 3 de Julho de 1976

Informações:

Fifth Int. Fermentation Symposium,
c/o Institut für Gärungsgewerbe und
Biotechnologie, Seestrasse 13, D 1000
Berlin 65, Alemanha

VIIth International Congress on Rheology

Gotenberg, 23 a 27 de Agosto de 1976

Informações:

Prof. J. Kubát, Chalmers University of Technology,
Fack, S 402 20,
Gotenberg, Suécia

9th European Symposium of the Working Party on Routine Computer Programs and Use of Computers in Chemical Engineering

Florença, 23 e 24 de Setembro de 1976

Informações:

Società Italiana — Sezione Lombarda,
Piazzale R. Morandi, 2, I 20 121, Milão, Itália

4th International Scandinavian Congress of Chemical Engineering

Copenhague, 18 a 22 de Abril de 1977 (por ocasião da KEMTEK IV)

Informações:

Mrs. Erika Prins, Congress Manager,
Bella-Centret, Hvidkildevvej 64,
DK 2400 Copenhague NV, Dinamarca

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE CORROSÃO**CORROSÃO A ALTAS TEMPERATURAS NOS GASES, CONTENDO DOIS AGENTES CORROSIVOS**

Este foi o título de mais uma reunião patrocinada pela Federação Europeia da Corrosão e realizada em Dusseldorf nos dias 6 e 7 de Maio de 1975.

Participaram diversas entidades ligadas a este assunto e provenientes de diversos centros de investigação e universidades.

FEIRAS DE BASILEIA — 1975

Indicam-se a seguir algumas das feiras realizadas este ano na cidade de Basileia:

7° Foire de Machines pour Entrepreneurs

De 21 de Fevereiro a 1 de Março

Apresentou as novas máquinas para trabalhos de super-estrutura e infra-estrutura, assim como para a construção de estradas e túneis.

59° Foire Suisse d'Echantillons

De 12 a 21 de Abril

A mais antiga e a mais importante feira das indústrias suíça. Decorreu com enorme êxito.

3° Foire Européenne de l'Horlogerie et de la Bijouterie

De 12 a 21 Abril

900 expositores de 14 países participaram nesta feira, expondo os mais variados artigos, aparelhos de controle, etc., relacionados com o tema da feira: Relojoaria e joalheria.

16° Foire Suisse d'Art et d'Antiquités

De 7 a 14 de Maio

Apresentação de obras de arte antiga e obras de arte aplicada.

Dental 75

De 5 a 8 de Junho

Realizou-se por ocasião da reunião anual da Société Suisse d'Odonto-Stomatologie (SSO). Facultou ao visitante uma ideia das últimas realizações em matéria de instalações, aparelhagem e mobiliário dentário.

Foi organizada pela Association Suisse de l'Industrie et du Commerce Dentaires.

Art 676

De 18 a 23 de Junho

É uma feira que se realiza anualmente e que abrange todos os domínios da arte do século XX e livros de arte. Os expositores eram cerca de 300, de uns vinte países, numa área de 27 000 m².

Ipharmex 75

De 19 a 22 de Junho

Esta feira foi acompanhada de um congresso onde estiveram presentes 1000 participantes. Tratou essencialmente dos problemas relacionados com a saúde pública e dos corpos farmacêuticos na Europa.

INELTEC

De 9 a 13 de Setembro

Numa área de 50 000 m² esta feira compreendeu a oferta múltipla da electrónica industrial e indústria electrotécnica. Teve características internacionais e as grandes empresas suíças de electrotécnica tiveram um lugar preponderante.

Surface 75

De 30 de Setembro a 4 de Outubro

É uma das exposições mais antigas especializadas em todos os domínios do tratamento industrial e artesanal das superfícies, em particular das superfícies metálicas e sintéticas. Jornadas de informação científica acompanharam esta exposição.

Nuclex 75

De 7 a 11 de Outubro

Esta foi a 4.^a Feira Internacional das Indústrias Nucleares. Foi visitada pelos profissionais do mundo inteiro e abrangeu todos os domínios da utilização pacífica da técnica nuclear, mais especialmente a produção de energia.

Snow 75

De 11 a 19 de Outubro

Esta foi a primeira feira mundial de esqui, neve e desportos de Inverno e teve um lugar muito especial. Não foi só uma novidade no que diz respeito aos desportos de Inverno, mas ainda uma manifestação de informação e de publicidade actual e completa de um novo género dirigindo-se ao grande público do desporto e ao mundo profissional, compreendendo todos os ramos de desportos de inverno.

Foire Mercantile d'Automne

De 25 de Outubro a 9 de Novembro

Ocupando uma área de 25 000 m² assistiram a esta feira cerca de 750 000 visitantes. Constatou-se de uma feira mercantil, de características regionais, com uma oferta muito extensa de bens de consumo.

Igeho

De 13 a 19 de Novembro

Esta foi a 6.^a Feira Internacional da Restauração Colectiva e de Hotelaria. Esta feira especializada, organizada de dois

em dois anos, em colaboração estreita com as associações profissionais suíças e estrangeiras, é considerada uma manifestação de nível elevado e de extensão mundial.

Foire Suisse du Meuble

De 27 de Novembro a 1 de Dezembro

Esta foi a quarta feira do género e exclusivamente reservada aos representantes do ramo de mobiliário.

FEIRAS DE BASILEIA — 1976

Intercolor 76

Setembro (data a designar)

Esta é uma nova feira de comércio que se realizará, pela primeira vez, em Basileia.

O principal assunto desta feira é a tecnologia das cores, nomeadamente a coloração industrial para as mais variadas aplicações, tais como a produção de cores, lacas, matérias plásticas e borracha, colas, tintas e cores para impressão em papel, têxteis e outros materiais. Os objectivos da exposição irão dos materiais às máquinas, equipamentos e processos. Esta feira será acompanhada por jornadas de informação.

Didacta 1976

De 23 a 27 de Março

Esta será a 14.^a Exposição. Já foi assinado o contrato pela Eurodidac e a Cooperativa da Feira das Indústrias Suíças. Esperam-se 800 expositores e a ocupação de terreno será de cerca de 30 000 m².

REUNIÕES INTERNACIONAIS

REUNIÕES SOBRE ENERGIA ATÓMICA

International Symposium on Radiological Impacts of Releases from Nuclear Facilities into Aquatic Environments

Otaniemi (Finlândia), 30 de Junho a 4 de Julho de 1975

Patrocinadores:

International Atomic Energy Agency

Informações:

I. A. E. A.

P. O. Box 590, A-1011 Viena, Áustria

Topical Meeting on Nuclear Safety

Tucson, Arizona, USA, 6 a 8 de Outubro de 1975

Patrocinadores:

American Nuclear Society; Nuclear Engineering
Department, University of Arizona;
Arizona Atomic Energy Commission

Informações:

Dr. F. M. Alcorn, Supervisor
Nuclear Criticality Safety
Lynchburg Research Center
Babcock and Wilcox, P. O. Box 1260
Lynchburg, Va. 24505, USA

4th International Conference on Medical Physics

Ottawa, Ontário, Canada, 25 a 30 de Julho de 1976

Patrocinadores:

International Organization for Medical Physics;
Medical and Biological Physics Division,
Canadian Association of Physicists

Informações:

Dr. P. M. Pfalzner,
Ontario Cancer Treatment and Research Foundation,
Civic Hospital, Ottawa, Ont. K1Y 4E9, Canada

7th International Vacuum Congress

Viena, Áustria, 24 a 30 de Setembro de 1977

Patrocinadores:

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie

Informações:

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie,
Lenaugasse 10, A-1082 Viena, Áustria

**SIMPÓSIO INTERNACIONAL «SEPARATION
PROCESSES BY MEMBRANES, ION-EXCHANGE AND
FREEZE-CONCENTRATION IN FOOD INDUSTRY»**

Paris, 13 e 14 de Março de 1975

Patrocinado por:

I. U. F. O. S. T. (International Union of Food Science
and Technology)

Programa científico—Conferências sobre os seguintes assuntos:

- 1 — Separation Processes by Membranes
- 2 — Ion-Exchange

- 3 — Freeze-Concentration
- 4 — Comparison of Processes

Informações:

M. Bragadir
A. P. R. I. A.
35, Rue du Général-Foy
F-75008 Paris, França

PROTECNA — 3.º SALÃO INTERNACIONAL

Este Salão realizou-se em Rouen, de 17 a 21 de Março de 1975 e foi patrocinado pelas seguintes entidades:

Ministro do Ambiente
Ministro do Equipamento
Ministro da Saúde
Ministro da Investigação e Indústria
e 37 organizações, administrações institucionais e
profissionais
70 especialistas-conferencistas

O programa revestiu-se do maior interesse e incluiu visitas especiais ao Salão, jornadas de informação, conferências, e o tema principal focado foi: Protecção da natureza e meio ambiente, técnicas e equipamento.

Quaisquer informações sobre este Salão podem ser pedidas a:

PROTECNA
Parc-Expo de Rouen
B. P. 1080 — 76016 Rouen Cedex

**DISCUSSÃO GERAL SOBRE «PHYSICAL
ADSORPTION IN CONDENSED PHASES**

Esta reunião realizou-se na Universidade de Bristol, de 2 a 4 de Abril de 1975.

Indicam-se a seguir os títulos das diversas conferências proferidas nesta reunião por entidades interessadas no assunto em causa:

1. Self-Energy in Adsorption
2. The Structure of Liquid/Vapour and Liquid/Solid Interfaces
3. A Computer Simulation of the Gas/Liquid Interface
4. Adsorption of Fluids: Simple Theories for the Density Profile in a Fluid near and Adsorbing Surface
5. An Experimental Test of a Multilayer Model of a Regular Solution/Vapour Interface
6. Surface Thermodynamics of Liquid Mixtures of Chain Molecules
7. Adsorption of Surface Active Agents in a Non-Aqueous Solvent

8. Adsorption Kinetics in Micellar Systems
9. Adsorption and Structuring Phenomena at the Liquid/Solid Interface
10. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Graphite
11. Infrared Studies of Adsorption at the Solid/Liquid Interface
12. Dipolar Effects in Adsorption
13. Analysis of Models of Adsorption of Metal Ions at Oxide/Water Interfaces
14. Physical Adsorption of Surfactants at Solid/Liquid Interfaces — A Model for Nucleation and Growth of Hemimicelles
15. Phase Transitions in Adsorbed Polymer Systems
16. Configurational State of Adsorbed Chain Molecules at Equilibrium
17. Structure and Properties of Macromolecular Surface Phases
18. Adsorption and Desorption Rate of Polystyrene on Flat
19. The Dynamic and Static Properties of Proteins Adsorbed at the Air/Water Interface
20. Characterization of Polymers in the Adsorbed State by Double Layer Measurements
21. Effect of Neutral Polymers on the Electrophoretic Mobility of Inorganic Colloids

Informações:

Mrs. Y. A. Fish
 Faraday Division
 The Chemical Society
 Burlington House, London 11V OBN, Inglaterra

CONGRESSO ANUAL DE QUÍMICA DA
 CHEMICAL SOCIETY

O Congresso Anual de Química teve lugar na Universidade de York, de 8 a 11 de Abril de 1975 e revestiu-se, como é habitual, do maior interesse.

Programa científico:

Tema: O tema central do Congresso foi:
 A VIEW TOWARDS THE 21st CENTURY

Simpósios — Os seguintes simpósios formaram a base científica para o Congresso:

- Divisão Analítica
 «ANALYTICAL TECHNIQUES USED IN INDUSTRY»
- Divisão Dalton (em conjunto com a Divisão Perkin)
 Simpósio A.
 «MECHANISMS OF ORGANOMETALLIC REACTIONS»
- Divisão Dalton (Simpósio Revisto)
 Simpósio B
 «PHYSICAL METHODS IN INORGANIC CHEMISTRY»

- Divisão da Educação
 «PROBLEMS OF INNOVATION»
- Divisão Faraday/Divisão Perkin/Grupo ESR
 «ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY OF FREE RADICALS»
- Divisão Industrial
 «CHALLENGE AND OPPORTUNITY»
- Divisão Perkin (em conjunto com a Divisão Dalton)
 «ORGANOMETALLIC COMPOUNDS IN ORGANIC SYNTHESIS»
- Simpósio RIC
 «HEALTH AND SAFETY: THE SOCIAL AND PROFESSIONAL RESPONSABILITIES OF THE CHEMIST»

Outros acontecimentos científicos e sociais:

- Exposição de livros científicos de interesse para os químicos.
- Exposição de quadros, vitrais e outra exposição denominada «Joseph Priestley», celebrando o bicentenário da descoberta do oxigénio.
- Excursões, etc.

Informações:

Dr. John F. Gibson
 The Chemical Society
 Burlington House
 London W1V OBN, Inglaterra

COLÓQUIO SOBRE «A ENGENHARIA QUÍMICA E AS ECONOMIAS DE MATÉRIAS-PRIMAS E DE ENERGIA»

Este colóquio, que se realizou em Paris nos dias 22 e 23 de Abril de 1975, foi organizado pelo Grupo de Engenharia Química, da Sociedade de Química Industrial, sob o patrocínio da Federação Europeia de Engenharia Química. Foram proferidas várias conferências que focaram os assuntos relacionados com a economia de matérias-primas e energia, calor de baixo potencial, fragmentação de minerais e matérias sólidas, economia de energia nas indústrias de electroquímica, inserção de bombas de calor nas fábricas de destilação, os óleos usados como origem de matérias-primas e de energia, recuperação de calor do ar ou dos gases a temperatura média, etc.

Informações:

Société de Chimie Industrielle
 28, rue Saint-Dominique, 75007, Paris, França

«PRINCIPLES OF SOLVENT EXTRACTION TECHNOLOGY»

The Institution of Chemical Engineers patrocinou um curso de 5 dias sobre Tecnologia de Extração de Solventes, que

teve lugar na Universidade de Bradford durante a semana que começou em 12 de Maio de 1975.

O curso abrangeu a química e os princípios gerais da engenharia química de extracção de solventes relacionados com as indústrias, extracção de metais e química orgânica. O nível do curso, que incluiu a concepção do processo e das instalações, não exigia conhecimentos prévios profundos do assunto.

Foi dado especial relevo aos aspectos desta tecnologia em rápida expansão que tinham mais importância para o tecnologista prático.

O curso teve particular interesse para os profissionais da indústria que desejavam um panorama actualizado e resumido deste assunto.

Informações:

Professor C. Hanson
Schools of Chemical Engineering,
University of Bradford
Bradford BD7 1DP
West Yorkshire, U. K.

FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ATOMIC MASSES AND FUNDAMENTAL CONSTANTS

— AMCO-5

Esta Conferência realizou-se de 2 a 6 de Junho de 1975, em Paris, e seguiu as mesmas linhas das quatro conferências anteriores que tiveram um grande êxito.

A AMCO-5 foi patrocinada por diversas instituições de entre as quais se distinguem:

- International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP)
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
- Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)
- etc.

O programa constou de comunicações apresentadas por diversos cientistas, na base de determinados assuntos e por sessões.

Indicam-se a seguir as sessões e os temas discutidos nas respectivas sessões:

- Sessão 1 — Time and Frequency Measurements
- Sessão 2 — Theory of Nuclear Binding Energies
- Sessão 3 — Gamma Rays, (n, γ) and (p, γ) Reactions, Alpha Decay
- Sessão 4 — Beta Decay Energies
- Sessão 5 — Frequency, Wavelength and the Velocity of Light
- Sessão 6 — Frequency, Wavelength and the Velocity of Light II
- Sessão 7 — Frequency, Wavelength and the Velocity of Light III
- Sessão 8 — Frequency, Wavelength and the Velocity of Light IV

- Sessão 9 — Miscellaneous Constants I
- Sessão 10 — The Josephson Effects and $2e/h$
- Sessão 11 — Nuclear Reactions I
- Sessão 12 — Mass Spectroscopy I
- Sessão 13 — ($g-2$). Gyromagnetic Ratio of the Proton
- Sessão 14 — Miscellaneous Constants II
- Sessão 15 — Mass Spectrometry II
- Sessão 16 — Atomic Mass Formulae
- Sessão 17 — Nuclear Reactions II
- Sessão 18 — Theory of Nuclear Binding Energies II
- Sessão 19 — General Relativity, Time Variation of the Fundamental Constants
- Sessão 20 — Post-deadline papers
- Sessão 21 — Adjustments
- Sessão 22 — Summary of the Conference

Revestiu-se de muito interesse uma visita à Exposição de Metrologia, incluída nesta Conferência, realizada no Palácio das Descobertas e por ocasião do centenário da Convenção do Metro.

Além das celebrações oficiais do centenário da Convenção do Metro e do Bureau International des Poids et Mesures, realizaram-se duas outras manifestações: Conferência Internacional sobre Instrumentação Electrónica e Medidas, em Paris, de 26 a 30 de Maio de 1975; visita a laboratórios na área de Paris, trabalhando no campo da metrologia fundamental, de 26 a 30 de Maio de 1975.

Informações:

AMCO-5 Secretariat
Institut d'Electronique Fondamentale
Bât. 220 — Université Paris-Sud, F-91405 Orsay, França

STRUCTURAL ANALYSIS OF MULTIPARTICLE COLLISION AMPLITUDES IN RELATIVISTIC QUANTUM THEORY

De 3 a 28 de Junho de 1975 realizou-se, perto de Chamonix, nos Alpes Franceses, um curso sobre o tema acima indicado. Salientaram-se os mais recentes avanços na matéria e o curso consistiu em conferências, seminários, etc. Destacam-se os seguintes assuntos tratados:

- Mathematical courses
- Axiomatic quantum field theory
- S-matrix theory
- Asymptotic theorems, rigorous constraints on scattering amplitudes, construction of amplitudes from experimental data
- Regge theory and Reggeon calculus
- Dual theory

Quaisquer informações poderão ainda ser dadas por:

D. Iagolnitzer
C. E. N. — Saclay
Service de Physique Théorique
BP n.º 2 — 91190 Gif-sur-Yvette, França

IPHARMEX 75

A Exposição Internacional para Farmacêuticos, IPHARMEX, realizou-se em Basileia de 19 a 22 de Junho de 1975. Como já se esperava, esta exposição alcançou um grande êxito e ultrapassou, em organização e movimento, a realizada em 1971.

Os temas focados nesta exposição foram os seguintes: instalações farmacêuticas, organização, serviços, laboratório e produção, abastecimentos, medicamentos, matérias-primas, ligaduras e artigos sanitários e parafarmácia.

Paralelamente a esta exposição realizou-se um congresso, de 18 a 22 de Junho, que teve como título: «Problemas futuros da saúde pública e a profissão farmacêutica na Europa». Os organizadores manifestaram o seu contentamento pela grande participação internacional neste congresso. Realizou-se, ainda, de 18 a 23 de Junho, uma feira de arte ART 6'75. Esta feira teve como tema a arte no século XX e foi reconhecida como a mais importante feira sobre este assunto.

Informações:

IPHARMEX
CH-4021 Basel, Suíça

I MICRO-SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE A POLIMERIZAÇÃO DOS HETEROCICLOS (ABERTURA DO ANEL)

Este simpósio, realizado na Polónia (Joblonna), de 23 a 25 de Junho de 1975, foi patrocinado pela Divisão Macromolecular, da IUPAC e organizado pelo Centro de Estudos Molecular e Macromolecular, da Academia das Ciências da Polónia e pelo Centro de Investigação Macromolecular do CNRS (Estrasburgo).

A maior parte do micro-simpósio consistiu na apresentação de comunicações relacionadas com a polimerização dos heterociclos, aniónicos e catiónicos, com principal relevo nos mecanismos da polimerização, preparação de modelos de biopolímeros e polímeros biomédicos.

O programa dividiu-se em duas secções distintas com os seguintes títulos:

- I — Kinetics and Mechanism of Ring-Opening Polymerizations of Heterocyclic Monomers.
- II — Preparation of Models of Biopolymers and of Biomedical Polymers by Ring-Opening Polymerization

Informações:

«Polymerization»
Polish Academy of Sciences
90, 362 Lodz, Polónia

XII CONGRESSO EUROPEU DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Este congresso teve lugar em Estrasburgo, de 1 a 4 de Julho de 1975 e foi o seguimento dos congressos realizados em Madrid (1967), Liège (1969) e Tallinn (1973). Nele participaram cerca de 500 pessoas.

Foi patrocinado por diversas entidades e os temas discutidos e comunicações apresentadas basearam-se nos seguintes temas:

1. Físico-química excitónica (interacções excitónicas, bi e poli-excitões, condensação de excitões, emissão estimulada)
2. Estudos espectrométricos das mudanças de fase dos cristais (espectroscopia electromagnética e neutrónica)
3. Estudos espectrométricos em matrizes (moléculas, radicais, iões)
4. Espectros induzidos nos fluidos densos
5. Ordens a curta distância nos líquidos: solventes
6. Relaxação vibracional e rotacional em fases densas
7. Inovações metodológicas e instrumentais
8. Discursos de abertura e de cultura

O Secretariado foi assegurado por:

XII^e Congrès Européen de Spectroscopie Moléculaire
Institut de Physique
3, rue de l'Université
67084 Strasbourg Cedex, França

CONFERÊNCIA EUCHEM «ENZYMATIC & HOMOGENEOUS CATALYSIS»

Santander, 13 a 18 de Julho de 1975

Sob o patrocínio do Conselho da Europa realizou-se esta conferência que incluiu diversas palestras proferidas por oradores convidados, bem como mesas-redondas sobre problemas interdisciplinares e perspectivas futuras para a investigação.

Títulos das principais conferências:

- «Physicochemical Principles of Enzymatic Catalysis on the Example of α -Chymotrypsin and its Models»
- «A Topic on Homogeneous Catalysis»
- «Mechanisms of Homogeneous Catalysis by Coordination and Organometallic Compounds»
- «A Synthetic Model of the Hydrogenase Function»
- «Thermodynamic and Kinetic Basis of Modulation of Biological Catalysis»
- «Metalloenzymes of the Nitrate-reducing System»
- «The Palladium Catalysed Ciclotrimerization of Acetylenes; an Organometallic Detective Story»
- «Porphyrins as Catalysts in Chemical, Electrochemical, Photochemical and Biochemical Reactions»
- «Immobilized Enzymes and Reactive Carriers»
- «Models of Reactions by Metalloenzymes»

- «Reversible Reaction of Dioxygen with Metal Complexes as a Model for Biochemical Problems»
- «Immobilized Coenzymes and Enzymes»

Informações:

Dr. A. O. Ballesteros,
Departamento de Catálisis del C. S. I. C.,
Serrano, 119, Madrid-6, Espanha

15.º MICRO-SIMPÓSIO DE PRAGA SOBRE MACROMOLÉCULAS «DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYOLEFINS»

Realizou-se em Praga, de 21 a 24 de Julho de 1975, mais um simpósio sobre degradação e estabilização de poli-olefinas.

O programa revestiu-se do maior interesse e constou do seguinte:

1. Mecanismos dos processos de degradação
2. Caracterização dos processos de degradação e estabilização
3. Sistemas de estabilização e suas transformações químicas
4. Estabilização limitada e de tempo controlado

O objectivo desta reunião foi a discussão das relações complexas referentes às poli-olefinas em ligação com o envelhecimento atmosférico, mudanças termo-oxidantes e tratamento mecânico. Deu-se o maior relevo aos vários processos de degradação e às novas tendências para influenciar aqueles processos por aditivos ou por modificações químicas de cadeia polimérica para obtenção de poli-olefinas, tendo propriedades adequadas à necessária aplicação técnica, assim como ao controle do ambiente.

Informações:

P. M. M. Secretariat
c/o Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy
16206 Prague 616, Pentriny, Checoslováquia

4.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE CAROTENÓIDES

Este simpósio realizou-se em Berna, no Instituto Universitário de Química Inorgânica, de 25 a 29 de Agosto de 1975, e foi patrocinado pelas seguintes entidades:

- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
- Presidente do Swiss Science Council
- Comité Suisse de Chimie
- Swiss Chemical Society

Os assuntos tratados foram:

- Sessão 1: Physical Methods
- Sessão 2: Complexed Carotenoids
- Sessão 3: Structure, Stereochemistry
- Sessão 4: Synthesis and Reactions
- Sessão 5: Technology (incl. Vitamin A)
- Sessão 6: Degradation Products
- Sessão 7: Biochemistry

Informações:

Dr. H. Pfander
University Institute of Organic Chemistry
Langass-Strasse 7, CH 3012 Berne, Suíça

4.ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE TERMODINÂMICA QUÍMICA

Realizou-se na Université des Sciences et Techniques du Languedoc, perto de Montpellier, de 26 a 30 de Agosto de 1975, mais uma conferência sobre termodinâmica química. Os temas tratados foram os seguintes:

1. Termoquímica
2. Termofísica
3. Termodinâmica de altas temperaturas
4. Termodinâmica de altas pressões
5. Termodinâmica de sistemas de interesse bioquímico
6. Termodinâmica de misturas de fluido
7. Termodinâmica de superfícies
8. Termodinâmica básica de produção de energia, armazenagem e conversão
9. Desenvolvimentos significativos de técnicas e aparelhos experimentais na termodinâmica química
10. Ensino da termodinâmica química

Secretaria:

26, Rue du 141º RIA
13003 Marseille, França



